ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

В ПЯТИ ТОМАХ

НАУЧНО-РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ
ИЗДАТЕЛЬСТВА «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

А. М. ПРОХОРОВ
(председатель)
Л. И. АБАЛКИН
И. В. АБАШИДЗЕ
С. А. АВЕРИНЦЕВ
П. А. АЗИМОВ
С. С. АЛЕКСЕЕВ
В. А. АМБАРЦУМЯН
С. Ф. АХРОМЕЕВ
Ф. С. БАБИЧЕВ
Н. Н. БОГОЛЮБОВ
М. Б. БОРБУГУЛОВ
Ю. В. БРОМЛЕЙ
Е. П. ВЕЛИХОВ
В. В. ВОЛЬСКИЙ
Д. Б. ГУЛИЕВ
А. А. ГУСЕВ
(заместитель
председателя)
П. П. ЕРАН
Н. И. ЕФИМОВ
Ю. А. ИЗРАЭЛЬ
А. Ю. ИШЛИНСКИЙ
М. И. КАБАЧНИК
Ю. А. КАЭВАТС
Г. В. КЕЛДЫШ
В. А. КИРИЛЛИН
В. Н. КИРИЧЕНКО
И. Л. КНУНЯНЦ
И. Д. КОВАЛЬЧЕНКО
В. Н. КУДРЯВЦЕВ
В. Г. КУЛИКОВ
Н. П. ЛАВЕРОВ
Д. С. ЛИХАЧЕВ
Г. И. МАРЧУК
М. М. МИКАЛАЮНАС
Г. И. НААН
И. С. НАЯШКОВ
М. Ф. НЕНАШЕВ
А. А. НИКОНОВ
Р. Н. НУРГАЛИЕВ
В. Г. ПАНОВ
(первый заместитель
председателя)
Б. Е. ПАТОН
В. М. ПОЛЕВОЙ
Ю. В. ПРОХОРОВ
И. М. ТЕРЕХОВ
В. А. ТРАПЕЗНИКОВ
Н. Т. ТУХЛИЕВ
П. Н. ФЕДОСЕЕВ
К. В. ФРОЛОВ
М. Н. ХИТРОВ
(заместитель
председателя)
Е. И. ЧАЗОВ
И. П. ШАМЯКИН
А. В. ЯБЛОКОВ
Г. А. ЯГОДИН
В. Р. ЯЩЕНКО

SCANNING - by WATCHER

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ»

ХИМИЧЕСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ

ТОМ 2 ДАФ-МЕД

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР И. Л. КНУНЯНЦ

ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Н. С. ЗЕФИРОВ, Н. Н. КУЛОВ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Н. М. ЖАВОРОНКОВ
Ю. А. ЗОЛОТОВ
В. А. КАБАНОВ
И. В. КАЛЕЧИЦ
Я. М. КОЛОТЫРКИН
В. А. КОПТЮГ
А. М. КУТЕПОВ
В. А. МАЛЮСОВ
О. М. НЕФЕДОВ
В. Л. ТАЛЬРОЗЕ
А. С. СПИРИН
Н. Ф. СТЕПАНОВ
В. Д. ШОЛЛЕ
(ответственный секретарь)
Г. А. ЯГОДИН

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» МОСКВА 1990

54 (03)
Х 46

НАУЧНЫЕ КОНСУЛЬТАНТЫ

Физическая химия. Члены редколлегии: акад. АН СССР Я. М. Колотыркин, д. физ.-мат. н. Н. Ф. Степанов, чл.-корр. АН СССР В. Л. Тальрозе. Редакторы-консультанты: д. физ.-мат. н. М. А. Анисимов, д. х. н. М. В. Базилевский, к. х. н. С. С. Бердоносов, д. х. н. И. В. Верещинский, д. х. н. В. А. Даванков, д. х. н. Е. Т. Денисов, д. х. н. П. М. Зоркий, д. х. н. М. Г. Кузьмин, к. т. н. В. М. Новаковский, д. х. н. Ю. А. Пентин, д. х. н. Н. В. Перцов, д. х. н. О. А. Петрий, д. х. н. Н. А. Смирнова, к. х. н. Л. А. Щиц, д. физ.-мат. н. Е. Д. Щукин, д. х. н. С. Г. Энтелис.

Аналитическая химия. Член редколлегии акад. АН СССР Ю. А. Золотов. Редакторы-консультанты: д. х. н. П. К. Агасян, д. х. н. В. Г. Березкин, д. х. н. М. А. Володина, д. х. н. Н. Э. Гельман, д. х. н. В. М. Дзиомко, д. х. н. Б. Я. Каплан, д. т. н. Ю. И. Коровин, И. М. Ориент.

Органическая химия. Члены редколлегии: акад. АН СССР Н. С. Зефиров, акад. АН СССР И. Л. Кнунянц, акад. АН СССР В. А. Коптюг, акад. АН СССР О. М. Нефедов. Редакторы-консультанты: д. х. н. Л. И. Беленький, чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкая, д. х. н. А. Н. Верещагин, д. х. н. М. В. Горелик, д. х. н. Г. И. Дрозд, чл.-корр. АН СССР Н. Н. Мельников, д. х. н. Э. Е. Нифантьев, д. т. н. Е. Ю. Орлова, д. х. н. В. М. Потапов, д. х. н. Е. М. Рохлин, д. х. н. Л. В. Рыбин, к. х. н. Б. В. Салов, д. х. н. В. И. Соколов, д. х. н. Г. А. Сокольский, д. х. н. Б. И. Степанов, д. х. н. Ю. А. Трегер, д. х. н. Л. А. Хейфиц, д. х. н. М. А. Чекалин, д. х. н. Е. А. Чернышев, д. х. н. М. С. Юнусов.

Неорганическая химия. Члены редколлегии: акад. АН СССР Н. М. Жаворонков, чл.-корр. АН СССР Г. А. Ягодин. Редакторы-консультанты: д. х. н. В. П. Данилов, д. х. н. С. И. Дракин, д. х. н. Ю. В. Левинский, д. х. н. Э. Г. Раков, д. х. н. В. Я. Росоловский, д. х. н. Б. Д. Степин, д. х. н. П. И. Федоров.

Высокомолекулярные соединения. Член редколлегии акад. АН СССР В. А. Кабанов. Редакторы-консультанты: д. х. н. А. А. Арест-Якубович, д. х. н. С. А. Аржаков, д. х. н. А. А. Берлин, д. х. н. В. В. Коврига, д. физ.-мат. н. А. Я. Малкин, д. х. н. С. П. Папков, д. т. н. К. Е. Перепелкин, д. х. н. С. В. Соколов, д. х. н. С. Я. Френкель, д. х. н. В. П. Шибаев.

Биохимия. Член редколлегии акад. АН СССР А. С. Спирин. Редакторы-консультанты: д. х. н. В. К. Антонов, чл.-корр. АН СССР Л. Д. Бергельсон, д. х. н. Ю. А. Берлин, акад. АН СССР Г. П. Георгиев, д. х. н. Э. В. Дятловицкая, к. х. н. С. Е. Есипов, чл.-корр. АН СССР В. Л. Кретович, д. х. н. В. М. Липкин, акад. АМН СССР Ю. А. Панков, к. х. н. П. Д. Решетов, д. х. н. В. Б. Спиричев, чл.-корр. АН СССР И. В. Торгов, д. х. н. А. И. Усов.

Лекарственные средства. Редакторы-консультанты: акад. АМН СССР М. Д. Машковский, д. мед. н. М. Э. Каминка.

Общая химическая технология. Члены редколлегии: д. т. н. Н. Н. Кулов, чл.-корр. АН СССР А. М. Кутепов, чл.-корр. АН СССР В. А. Малюсов. Редакторы-консультанты: д. т. н. А. Н. Баратов, Ю. В. Бородкин, д. т. н. А. И. Бояринов, Ю. М. Лужков.

Нефтехимия, углехимия, лесохимия. Член редколлегии д. х. н. И. В. Калечиц. Редакторы-консультанты: Н. В. Браун, д. т. н. А. А. Гуреев, д. х. н. С. М. Локтев, д. х. н. И. И. Моисеев, д. т. н. В. Е. Привалов, д. т. н. Е. Д. Радченко, д. т. н. А. М. Табер, д. т. н. А. М. Чащин.

Геохимия, полезные ископаемые. Редактор-консультант д. геол.-минер. н. А. И. Перельман.

Удобрения. Редактор-консультант д. т. н. В. Ф. Кармышов.

Фотографические процессы и материалы. Редактор-консультант к. х. н. В. С. Чельцов.

РЕДАКЦИЯ ХИМИИ

Зав. редакцией к. х. н. В. Д. Шолле; ст. научные редакторы: Н. А. Дубровская, к. х. н. И. М. Филатова, к. х. н. Н. А. Щипачева; научные редакторы: к. х. н. О. И. Мельникова, к. х. н. Б. Б. Палеев, М. Н. Ратманский, к. х. н. Н. В. Шелемина, Т. К. Юдовская; мл. редакторы: Л. М. Ковалькова, Я. К. Лисевич, Е. А. Покровская, В. А. Соломенникова.

В ПОДГОТОВКЕ ЭНЦИКЛОПЕДИИ ПРИНИМАЛИ УЧАСТИЕ

Редакция словника – зав. редакцией А. Л. Грекулова, научный редактор Э. С. Загоруйко.

Литературно-контрольная редакция – зав. редакцией Г. И. Замани, редакторы М. Ф. Губина, Т. Я. Рябцева.

Группа библиографии – руководитель группы ст. научный редактор В. А. Стулов, редактор Н. Е. Патрик.

Группа транскрипции и этимологии – научный редактор Е. Л. Риф.

Редакция иллюстраций – зав. редакцией А. В. Акимов, художественный редактор М. В. Кулешова, В. И. Подосинникова, художник-график В. А. Варьяш.

Отдел комплектования – и. о. зав. отделом Н. А. Федорова.

Отдел перепечатки рукописей – зав. отделом Л. А. Мальцина.

Техническая редакция – зав. редакцией Р. Т. Никишина, ст. технический редактор О. Д. Шапошникова.

Корректорская – зав. корректорской Н. М. Католикова.

Группа считки и изготовления набориого оригинала – руководитель группы Т. И. Барановская.

Производственный отдел – зав. отделом Н. С. Артемов, зам. зав. отделом В. Н. Маркина.

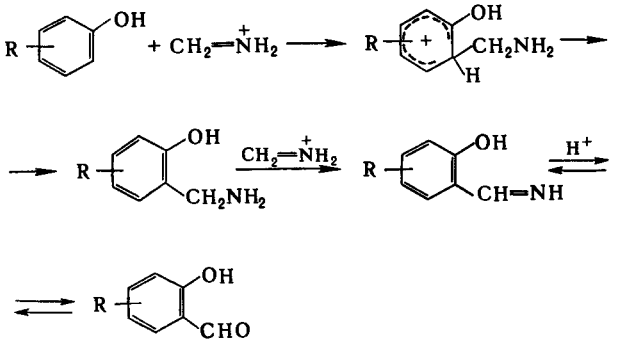
Художник-оформитель – А. С. Андреев.

Х 1801000000–009 подписное
007 (01)–90
ISBN 5–85270–008–8
ISBN 5–85270–035–5(т.2)

© ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКАЯ ЭНЦИКЛОПЕДИЯ» 1990

Д

ДА́ФФА РЕА́КЦИЯ, формилирование фенолов в *орто*-положение нагреванием с уротропином (гексаметилентетрамином) и H_3BO_3 с послед кислотным гидролизом образовавшегося ароматич имина



Р-цию проводят в глицерине или уксусной к-те Участвующий в процессе катион формальдимина $CH_2{=}NH_2^+$ образуется при разложении уротропина Если *орто*-положение занято, формилирование идет в *пара*-положение Р-ция отличается высокой селективностью В Д р вступают алкилфенолы, хлорфенолы, α- и β-нафтолы Из салициловой к-ты образуется смесь 4- и 5-формилсалициловых к-т Побочные продукты – крезолы и диальдегиды Выход р-ции 10–30% В условиях Д р диалкиланилины формилируются в *пара*-положение Если в качестве катализатора используют CF_3COOH, удается формилировать ароматич углеводороды, напр толуол, ксилол, в этих условиях процесс становится *пара*-селективным, в т ч для фенолов

Р-ция открыта Дж Даффом в 1932

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 710–11

Н В Лукашов

ДВОЙНА́Я СВЯЗЬ, см *Кратные связи*

ДВОЙНОГО РЕЗОНА́НСА МЕ́ТОД, см *Ядерный магнитный резонанс*

ДВОЙНО́Й ЭЛЕКТРИ́ЧЕСКИЙ СЛОЙ, тонкий поверхностный слой из пространственно разделенных электрич зарядов противоположного знака, образующийся на границе двух фаз Поскольку пространств разделение зарядов всегда сопровождается возникновением электрич разности потенциалов, Д э с можно рассматривать как своеобразный микроконденсатор, расстояние между обкладками к-рого определяется молекулярными размерами Образование Д э с оказывает существенное влияние на скорость электродных процессов, адсорбцию ионов и нейтральных молекул, устойчивость дисперсных систем, смачиваемость, коэф трения и др св-ва межфазных границ В биол системах процессы образования и разрушения Д э с на клеточных мембранах сопровождают распространение электрич импульсов вдоль нервных и мышечных волокон

Наиб детально строение Д э с изучено на границе между металлич электродом и р-ром электролита При погружении металлич электрода М в р-р электролита, содержащий ионы этого металла M^+ (потенциалопределяющие ионы), устанавливается электрохим равновесие, сопровождаемое выравниванием электрохим потенциалов этих ионов в кристаллич решетке металла и в р-ре Если первоначально электрохим потенциал ионов M^+ в металле $\bar{\mu}_{M^+}^{M}$ был больше электрохим потенциала этих ионов в р-ре $\bar{\mu}_{M^+}^{P}$, то в процессе выравнивания этих величин нек-рое кол-во ионов M^+ переходит из металла в р-р и пов-сть металла заряжается отрицательно Притянутые к ней кулоновскими силами катионы из р-ра (не обязательно M^+) образуют положит обкладку Д э с Возникающая при этом электрич разность потенциалов препятствует дальнейшему переходу ионов M^+ из металла в р-р, что и приводит к установлению электрохим равновесия Если первоначально $\bar{\mu}_{M^+}^{M} < \bar{\mu}_{M^+}^{P}$, то при установлении электрохим равновесия часть ионов M^+ из р-ра переходит на металл, заряжая его пов-сть положительно Отрицат обкладку Д э с в этом случае составляют притянутые к пов-сти металла анионы р-ра Путем подбора концентрации потенциалопределяющих ионов в р-ре можно добиться такой ситуации, что условие $\bar{\mu}_{M^+}^{M} = \bar{\mu}_{M^+}^{P}$ не требует перехода ионов M^+ из металла в р-р или наоборот В этом случае заряд пов-сти металла равен нулю, а его потенциал, измеренный относительно к-л электрода сравнения, наз *потенциалом нулевого заряда* Условия положительно заряженной, отрицательно заряженной и незаряженной пов-сти металла можно осуществить и в том случае, если в р-ре электролита нет потенциалопределяющих ионов Для этого необходимо внести в р-р кроме данного металлич электрода М к-л вспомогат электрод и подсоединить оба электрода к внеш источнику постоянного напряжения В зависимости от величины и знака напряжения источника можно произвольно изменять заряд q пов-сти металла М Прн $q > 0$ ионную обкладку Д э с образуют притянутые из р-ра анионы, при $q < 0$ – катионы

При потенциале нулевого заряда, когда $q = 0$, ионный Д э с отсутствует, но разность потенциалов на границе р-р|металл (гальвани-потенциал) не равна нулю, т к на этой границе существуют т наз адсорбционный и электронный Д э с Адсорбц Д э с связан с некулоновской (специфической) адсорбцией ионов или полярных молекул Так, напр, на границе ртуть|водный р-р KI при $q = 0$ донорно-акцепторное взаимод приводит к специфич адсорбции анионов I^-, к-рые уже вследствие кулоновского взаимод притягивают эквивалентное кол-во катионов K^+ При этом электрич центры анионов I^- оказываются ближе к пов-сти ртути, чем электрич центры катионов K^+, и пространств разделение зарядов ведет к образованию адсорбц Д э с, отрицат обкладка к-рого обращена в сторону металла Полярные молекулы р-рителя или растворенных нейтральных в-в, как правило, адсорбируются на электроде таким образом, что средняя нормальная к пов-сти составляющая дипольного момента не равна нулю Ориентирор адсорбция диполей поэтому также приводит к образованию адсорбц Д э с Напр, при адсорбции молекул бутилового спирта из водного р-ра на незаряженной пов-сти ртути гидрофобные углеводородные радикалы C_4H_9, несущие полож заряд диполя, ориентированы в сторону пов-сти, а гидрофильные ОН-группы, на к-рых сосредоточен отрицат заряд, ориентированы в сторону р-ра Адсорбц Д э с может образоваться также и при адсорбции неполярных частиц, если их донорно-акцепторное взаимод с электродом сопровождается возникновением наведенного дипольного момента (напр, при адсорбции на электродах атомов Н или О)

Электронный Д э с обусловлен квантовомех св-вами электронов в металлах и полупроводниках Согласно совр моделям металла как электронного газа и ионного остова электронный Д э с связывают с тем, что электронный газ несколько выходит за пределы ионного остова, что и приводит к пространств разделению зарядов При этом своей положит обкладкой Д э с обращен к металлу, отрицательной – к контактирующей с металлом фазе (р-ру или газу) В полупроводниках из-за малого кол-ва носителей тока (элект-

ронов в зоне проводимости и «дырок» в валентной зоне) при наложении внеш. напряжения возникает их неравномерное пространств. распределение в поверхностном слое, к-рое рассматривают как электронный Д. э. с. внутри полупроводниковой фазы. В общем случае Д. э. с., вызванные разными причинами, накладываются друг на друга, что приводит к весьма сложной структуре границы раздела между электродом и р-ром.

Возникновение Д. э. с. на границе непроводящего твердого тела с р-ром связано либо с адсорбцией, либо с взаимод. поверхностных ионогенных групп твердого тела с молекулами р-рителя. Так, напр., кристаллы AgI, полученные по р-ции $KI + AgNO_3 \rightarrow AgI + KNO_3$, в р-рах с избытком KI адсорбируют ионы I^- и заряжаются отрицательно, в р-рах с избытком $AgNO_3$ адсорбируют ионы Ag^+ и заряжаются положительно. При этом к заряженной пов-сти AgI под действием электростатич. сил притягиваются ионы противоположного знака, образующие ионную обкладку Д. э. с. С другой стороны, взаимод. поверхностных ионогенных групп разл. оксидов с ионами H_3O^+, OH^- и молекулами воды в зависимости от pH р-ра может приводить либо к положит., либо к отрицат. заряжению пов-сти оксида.

Методы изучения. Для исследования Д. э. с. используют в осн. трн группы методов. Во-первых, адсорбц. методы, к-рые основаны на том, что образование Д. э. с. связано с адсорбцией разл. компонентов р-ра и вызывает изменение их концентрации. В частности, адсорбц. методы широко используют для изучения Д. э. с., образованного на мелкодисперсных частицах в коллоидных системах. Во-вторых, методы, основанные на *электрокапиллярных явлениях*. Их сущность состоит в том, что образование Д. э. с. уменьшает работу, необходимую для создания новой пов-сти раздела фаз, и тем самым приводит к зависимости межфазного натяжения от потенциала электрода. Применение электрокапиллярных методов ограничено границами раздела между жидкими фазами, на к-рых возможно непосредственное измерение межфазного натяжения; для твердых электродов эти методы дают лишь качеств. информацию о строении Д. э. с. В-третьих, методы, регистрирующие кол-во электричества, затраченного на создание определенного заряда электрода (заряжение Д. э. с.). Сюда относятся разл. гальваностатич. и потенциостатич. импульсные методы, а также метод измерения электрич. емкости Д. э. с. с помощью синусоидального переменного тока (см. *Импедансный метод*). Для успешного применения этих методов необходимо, чтобы все подведенное к электроду электричество затрачивалось только на заряжение Д. э. с. и не расходовалось на электрохим. р-ции. Электроды, удовлетворяющие этому требованию, наз. идеально поляризуемыми. Сведения о строении Д. э. с. на границе р-р|изолятор можно получить на основе изучения *электрокинетических явлений*.

Д. э. с. изучают также с помощью оптич. методов (*эллипсометрия*, разл. варианты электроотражения света, комбинационное рассеяние в адсорбц. слое и др.). На основе указанных методов можно определить заряд пов-сти электрода q, его зависимость от потенциала электрода E, потенциал нулевого заряда $E_q = 0$, электрич. емкость Д. э. с., равную $\partial q/\partial E$, а также поверхностные избытки (адсорбции) разл. компонентов р-ра в зависимости от E (или q) и их объемной концентрации.

Современная теория Д. э. с., основной вклад в развитие к-рой внесли работы Г. Гельмгольца (1879), Ж. Гуи (1910), Д. Чапмена (1913), О. Штерна (1924) и Д. Грэма (1947–58), базируется на след. модели ионной обкладки Д. э. с. Благодаря тепловому движению ионы, адсорбировавшиеся на электроде только под действием кулоновских сил, распределяются у пов-сти подобно молекулам газа в земной атмосфере и образуют диффузную часть Д. э. с. Границей диффузной части является т. наз. внеш. плоскость Гельмгольца x_2 (рис.), до к-рой могут дойти электрич. центры ионов, участвующих в тепловом движении. Между внеш. плоскостью Гельмгольца и пов-стью металла располагается плотная часть Д. э. с., для к-рой характерна диэлектрич. проницаемость существенно меньшая, чем в объеме р-ра. В плотном слое локализуется дипольный Д. э. с., образованный ориентированными диполями р-рителя и орг. растворенного в-ва. Кроме того, в плотную часть Д. э. с. входят специфически адсорбирующиеся ионы; при этом их электрич. центры образуют т. наз. внутр. плоскость Гельмгольца x_1. В силу электронейтральности границы раздела плотность заряда q на электроде компенсируется зарядами специфически адсорбиров. ионов (q_1) и ионов, находящихся в диффузной части Д. э. с. (q_2): $q = -q_1 - q_2$.

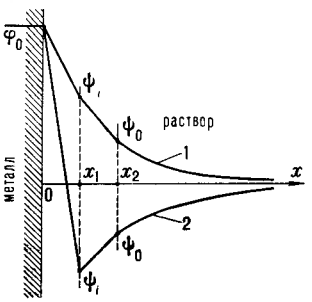


Схема распределения потенциала в двойном электрическом слое: 1 – при $|q_1| < |q|$; 2 – при $|q_1| > |q|$.

Теория Д. э. с. позволяет связать величины q и q_1 с электрич. разностями потенциала в плотной и диффузной частях Д. э. с. Так, падение потенциала в плотной части Д. э. с. описывается ур-нием: $\psi_u = q/K_{02} + q_1K_{12}$, где K_{02} и K_{12} – интегральные емкости соотв. всего плотного слоя и пространства между внутр. и внеш. плоскостями Гельмгольца. Падение потенциала в диффузном слое (потенциал внеш. плоскости Гельмгольца) в р-ре 1,1-валентного электролита с концентрацией c равно: $\psi_0 = 2RT/F\operatorname{Arcsh}[(q + q_1)/2A\sqrt{c}]$, где $A = \sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}$, ε_0 – диэлектрич. постоянная, ε – диэлектрич. проницаемость р-рителя, а R, T и F – соотв. газовая постоянная, т-ра и число Фарадея. Потенциал внутр. плоскости Гельмгольца рассчитывают по ф-ле: $\psi_i = (q + \lambda q_1)/K_{12} + \psi_0$, где $\lambda \leqslant 1$ – коэф., характеризующий дискретность специфически адсорбиров. ионов. Если $|q_1| > |q|$, то говорят, что произошла «перезарядка поверхности» специфически адсорбиров. ионами. В этом случае потенциалы ψ_0 и ψ_i имеют знак, противоположный знаку общего скачка потенциала в ионном Д. э. с. $\varphi_0 = \psi_u + \psi_0$ (см. рис., кривая 2).

Для развития теории дипольного Д. э. с., связанного с адсорбцией молекул р-рителя, успешно используется зависимость емкости K_{02} от q. Теоретич. расчеты электронного Д. э. с. пока крайне противоречивы; с целью упрощения принято считать, что скачок потенциала в электронном Д. э. с. металла не зависит от q и потому не вносит вклада в наблюдаемые эффекты.

Изучение св-в и строения Д. э. с. имеет большое значение для понимания и усовершенствования таких практически важных процессов, как электролиз, электроосаждение металлов, электрохим. р-ции в хим. источниках тока, коррозия металлов, коагуляция в коллоидных системах, флотация, ионный обмен и др.

Лит.: Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Введение в электрохимическую кинетику, 2 изд., М., 1983; Comprehensive treatise of electrochemistry, ed. by J. O'M. Bockris, B. E. Conway and E. Yeager, v. 1, N. Y.–L., 1980.

Б. Б. Дамаскин.

ДВУХКВА́НТОВЫЕ РЕА́КЦИИ, фотохим. р-ции, к-рые происходят в результате последоват. поглощения молекулой двух квантов света, причем второй квант поглощается молекулой в электронно-возбужденном состоянии. Д. р. известны пока лишь для молекул с π-электронами, к-рые в обычных (одноквантовых) фотохим. р-циях участвуют в своих низших возбужденных состояниях с энергией 3–5 эВ. Последоват. поглощение двух квантов света приводит к образованию высоковозбужденных состояний этих молекул с энергией, на 6–9 эВ превышающей энергию основного состояния, что и обусловливает специфичность Д. р.

В газовой фазе под действием импульсного лазерного УФ облучения обычно происходит двухквантовая фотоионизация, регистрируемая масс-спектрометрич. методами.

В конденсиров фазах, в отличие от газовой, происходят разл Д р , к-рые не могут быть реализованы путем поглощения одного кванта света с энергией 6–9 эВ вследствие сильиого поглощения квантов с такой энергией молекулами среды Так, в стеклообразных р-рах ароматич соед Д р легко происходят при освещении обычными источниками непрерывного УФ излучения (ксеноновые или ртутные лампы), особенно при низких т-рах Поглощение первого кванта приводит к высоким стационарным концентрациям молекул в триплетном возбужденном состоянии вследствие больших времен жизни молекул (порядка 1–10 с) в этих условиях Типичные р-ции при поглощении второго кванта – ионизация с образованием катион-радикала и захваченного р-рителем электрона и сенсибилизиров разложение молекул р-рителя с образованием своб радикалов (На этих системах впервые было доказано существование Д р) Т к все первичные продукты парамагнитны, основной метод исследования таких р-ций – ЭПР, кроме того, применяют низкотемпературные спектроскопич методы, а также исследуют люминесценцию, возникающую при рекомбинации электрона с катион-радикалом

В жидких р-рах ароматич соед время жизни молекул в низших возбужденных состояниях составляет от 10^{-4} (триплетные состояния) до 10^{-9} с (синглетные состояния) При импульсном лазерном УФ облучении второй квант, как правило, поглощается молекулой в низшем синглетном возбужденном состоянии, что приводит к образованию высших синглетных возбужденных состояний Сочетание лазерного импульса с временно́й спектроскопич. регистрацией частиц позволяет определить природу образующихся первичных частиц, их квантовый выход, кинетику образования и гибели При действии наносекундных импульсов типична двухквантовая фотоионизация с выбросом электрона в среду Напр , вероятность фотоионизации пирена при поглощении второго кванта равна единице как в полярном р-рителе (метаноле), так и в неполярном (гексане)

Применение пикосекундных импульсов позволяет реализовать Д р нуклеиновых к-т и их компонентов, молекулы к-рых имеют хромофорные фрагменты со временем жизни в низшем синглетном возбужденном состоянии значительно меньшими 1 нс

При воздействии на в-во очень мощного лазерного излучения могут происходить процессы с одновременным поглощением двух фотонов (см *Многофотонные процессы*) Особенно большой интерес представляет двухфотонное разложение жидкой воды при действии пикосекундного импульса облучения с длиной волны 266–316 нм мощностью порядка 10^{14} Вт/м^2 При одновременном поглощении двух фотонов возникают высоковозбужденные состояния молекулы воды, что приводит к ее ионизации с образованием гидратиров электрона, а также к образованию радикалов H^* и OH^* При воздействии импульсами меньшей мощности вода практически не поглощает свет в указанной области спектра.

Д р используются для количеств изучения р-ций электронов в жидкостях и стеклах, напр рекомбинации электрон – катион-радикал, захвата электронов нейтральными молекулами и др

Предположение о возможности Д р было высказаио в 1944, их существование доказано в 1963

Лит Багдасарьян Х С Двухквантовая фотохимия М 1976 его же Фотоионизация ароматических молекул в жидкои фазе в кн Возбужденные молекулы Л 1982 Никогосян Д Н Летохов В С Нелинеиная лазерная фотофизика фотохимия и фотобнология нукленновых кислот Троицк, 1984

Х С Багдасарьян

ДДТ, см *Инсектициды*

ДЕАЛКИЛИ́РОВАНИЕ (дезалкилирование), замещение алкильной группы в молекуле орг соед на атом Н В зависимости от атома, с к-рым была связана алкильная группа, различают С-, О-, N- и S-Д К Д иногда также относят замещение на атом Н орг радикалов, напр гидрокси- и цианалкилов

Д осуществляют под действием к-т Льюиса, минеральных и орг к-т, при пиролизе или облучении Легко протекает О- и S-Д (напр , гидролиз сложных эфиров и тиоэфиров), труднее N-Д аминов, С-Д обычно осуществляют в жестких условиях – при высокой т-ре, давлении, в присут катализаторов Как правило, легко происходит замещение третичных алкилов, напр Д *трет*-бутильной группы в аминах осуществляют действием CF_3COOH при комнатной т-ре В некрых случаях трудно протекает Д первичных алкилов, напр

$$RCH_2OCH_3 \xrightarrow[\text{давление}]{HCl\ 150\,^\circ C} RCH_2OH$$

Д толуола и др гомологов бензола можно осуществить в присут водяного пара на Ni-катализаторах и металлах группы Pt при 350–500 °С Др способ Д ароматич углеводородов – действие H_2 в присут катализаторов (Cr_2O_3/Al_2O_3, NiO/SiO_2, NiO/Al_2O_3, металлы группы Pt на Al_2O_3) Выходы составляют 60–90%, этот метод наз гидродеалкилированием или восстановит деалкилированием

Механизм Д может включать образование иона оксония, аммония и т п , напр

$$RO{-}CH_2CH_3 \xrightarrow{H^+} RO(H){-}CH_2CH_3 \longrightarrow ROH + \overset{+}{C}H_2CH_3$$

$$\overset{+}{C}H_2CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_2{=}CH_2 \qquad \overset{+}{C}H_2CH_3 \xrightarrow{X^-} XCH_2CH_3$$

Известно непрямое Д , напр Д третичных аминов до вторичных действием BrCN с последующим гидролизом образующегося цианамида (см также *Брауна реакция*)

Д алкиларенов – один из осн способов произ-ва бензола (этим методом получают ок 30% бензола в мире) Дебутилирование, дебензилирование (обычно с помощью гидрогенолиза), детритилирование [замещение группы $C(C_6H_5)_3$] используют для снятия N-, O-, S-защитных алкильных групп в синтезе сахаров, нуклеозидов, глицеридов, пептидов, синтетич пенициллинов Д лежит в основе определения алкоксильных групп, к-рое проводят нагреванием соед с HI и отгонкой образующегося RI (*Цейзеля метод*)

Лит Защитные группы в органическои химии пер с англ М 1976 с 67–70 98 101 153–160 Брагин О В Либерман А Л Превращения углеводородов на металлосодержащих катализаторах М 1981 с 173 88 Мищенко Г Л , Вацуро К В , Синтетические методы органическои химии М , 1982 с 134–35

Г Л Мищенко

ДЕАСФАЛЬТИЗА́ЦИЯ, извлечение из остаточных продуктов дистилляции нефти (мазута, гудрона) растворенных и диспергированных в них высокомол смолисто-асфальтеновых в-в Наиб распространение получила Д с использованием легких орг р-рителей (жидкий пропан, бутан или фракция C_5) При Д происходят одновременно два процесса коагуляция и осаждение смолисто-асфальтеновых в-в и экстракция углеводородов С ростом мол массы р-рителей увеличивается их растворяющая способность и уменьшается селективность

Процесс проводят в тарельчатых колонных аппаратах или в роторных экстракторах (с вращающимся на общем валу пакетом дисков), где благодаря интенсивному мех радиальному перемешиванию улучшается массообмен между потоками сырья и р-рителя Сырье движется в ниж часть аппарата и контактирует с восходящим потоком сжиженного пропана, осн часть углеводородных компонентов (деасфальтизат) растворяется в нем и выводится из верх части аппарата Осаждающиеся смолисто-асфальтеновые в-ва образуют т наз концентрат, к-рый непрерывно отводят из ниж отстойной зоны аппарата С целью более полного извлечения ценных высоковязких углеводородных фракций концентрат в спец колонне дополнительно обрабатывают пропаном При произ-ве компонентов смазочных масел процесс осуществляют при 75 90 °С, 3,7 4 4 МПа и объемном соотношении пропан сырье (5–12) 1

В результате Д снижаются вязкость, плотность и коксуемость нефтепродукта, уменьшается содержание в нем металлич примесей (Ni, V), происходит осветление Деасфальтизат применяют в произ-ве т наз остаточных смазочных

масел, как сырье для каталитич. крекинга и гидрокрекинга. Концентрат используют в произ-ве битума.

Лит Черножуков Н И , Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов, 6 изд , М , 1978 (Технология переработки нефти и газа, ч 3), Покиова Ю В , Химия высокомолекулярных соединений нефти, Л , 1980

Б В Грязнов

ДЕБА́Я ЗАКО́Н, см. *Теплоемкость.*

ДЕБА́Я ТЕМПЕРАТУ́РА, см. *Теплоемкость.*

ДЕБА́Я – ФАЛЬКЕНХА́ГЕНА ЭФФЕ́КТ, см. *Электропроводность электролитов.*

ДЕБА́Я – ХЮ́ККЕЛЯ ТЕО́РИЯ, статистич. теория разбавленных р-ров сильных электролитов, позволяющая рассчитать коэф. активности ионов. Основана на предположении о полной диссоциации электролита на ионы, к-рые распределены в р-рителе, рассматриваемом как непрерывная среда. Каждый ион действием своего электрич. заряда поляризует окружение и образует вокруг себя нек-рое преобладание ионов противоположного знака – т.наз. ионную атмосферу. В отсутствие внеш. электрич. поля ионная атмосфера имеет сферич. симметрию и ее заряд равен по величине и противоположен по знаку заряду создающего ее центр. иона. Потенциал φ суммарного электрич. поля, создаваемого центр. ионом и его ионной атмосферой в точке, расположенной на расстоянии r от центр. иона, м.б. рассчитан, если ионную атмосферу описывать непрерывным распределением плотности ρ заряда около центр. иона. Для расчета используют ур-ние Пуассона (в системе СИ):

$$\nabla^2\varphi = -\rho/\varepsilon\varepsilon_0,$$

где ∇^2 – оператор Лапласа, ε – диэлектрич. проницаемость р-рителя, ε_0 – электрич. постоянная (диэлектрич. проницаемость вакуума). Для каждого i-го сорта ионов ρ описывается ф-цией распределения Больцмана; тогда в приближении, рассматривающем ионы как точечные заряды (первое приближение Д.–Х.т.), решение ур-ния Пуассона принимает вид:

$$\varphi(r) = \frac{ze\exp(-r/r_d)}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r},$$

где z – зарядовое число центр. иона, r_d – т. наз. дебаевский радиус экранирования (радиус ионной атмосферы). На расстояниях $r > r_d$ потенциал φ становится пренебрежимо малым, т. е. ионная атмосфера экранирует электрич. поле центр. иона. Величина r_d равна радиусу сферы, заряд к-рой равен заряду центр. иона и к-рая создает в месте нахождения центр. иона такой же потенциал, что и ионная атмосфера; значение r_d выражается ф-лой:

$$r_d = (\varepsilon\varepsilon_0 kT/2e^2 \cdot 1000\, N_A I)^{1/2},$$

где k – постоянная Больцмана, T – т-ра, N_A – постоянная Авогадро, I – т. наз. ионная сила р-ра, зависящая от состава. Она определяется выражением:

$$I = 0{,}5 \sum_i c_i z_i^2,$$

где c_i – молярная концентрация i-го иона в моль/см^3, z_i – его зарядовое число; суммирование производится по всем типам ионов, присутствующих в р-ре. Д.–Х.т. дает возможность рассчитать средний ионный коэф. активности из выражения (предельный закон Дебая–Хюккеля):

$$\lg\gamma_\pm = -A|z_1 z_2|\sqrt{I},$$

где коэф. A выражается ф-лой:

$$A \approx \frac{e^3\sqrt{2000\, N_A}}{2{,}3\ 8\pi(\varepsilon\varepsilon_0\, kT)^{3/2}}.$$

Для водных р-ров при 25 °С $A = 0{,}51$. Согласно правилу Льюиса – Рендалла, коэф. активности данного типа ионов не зависит от типа др. присутствующих в р-ре ионов, а зависит только от ионной силы р-ра.

Д.–Х. т. широко используют для расчета коэф. активности ионов в разбавленных р-рах и концентрац. зависимости осмотич. коэффициентов. В первом приближении теория удовлетворительно описывает св-ва р-ров 1,1-валентных электролитов в области концентраций до 0,01 М, а для др. электролитов и неводных р-ров – в меньшем диапазоне концентраций. Введение поправок, учитывающих конечный размер ионов (второе приближение) и уменьшение ε вблизи ионов (третье приближение), позволяет применять Д.–Х. т. в более широком диапазоне концентраций; для водных р-ров 1,1-валентных электролитов – до 0,1 М. Ур-ние для расчета коэф. активности в третьем приближении Д.–Х. т. имеет вид:

$$\lg\gamma_\pm = -\frac{A|z_1 z_2|\sqrt{I}}{1 + B\sqrt{I}} + CI,$$

где B и C – эмпирич. постоянные. Ограниченность Д.–Х. т. обусловлена пренебрежением ассоциаций ионов, представлением о р-рителе как о непрерывной среде, характеризуемой только значением ε, т. е. неучетом мол. структуры р-рителя и его взаимод. с ионами.

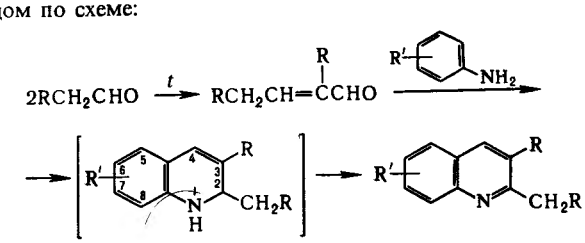
Д.–Х. т. является основой теории электропроводности разбавл. р-ров сильных электролитов, разработанной Л. Онсагером. Она позволяет объяснить увеличение электропроводности р-ра при повышении напряженности постоянного электрич. поля (эффект Вина) и в высокочастотном поле (эффект Дебая – Фалькенхагена). В этих условиях ионная атмосфера, тормозящая движение ионов, не успевает образоваться (см. *Электропроводность электролитов*).

Теория создана П. Дебаем и Э. Хюккелем в 1923.

Лит Робинсон Р , Стокс Р , Растворы электролитов, пер с англ , М , 1963, с 269–81, Измайлов Н А , Электрохимия растворов, 3 изд , М , 1976, с 68–89

А И Мишустин

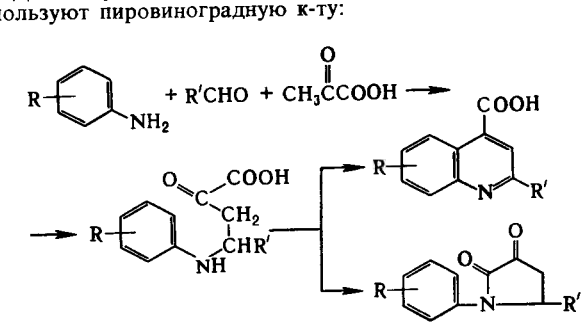
ДЁБНЕРА – МИ́ЛЛЕРА РЕА́КЦИЯ, получение замещенных хинолина циклоконденсацией ароматич. аминов, у к-рых свободно *орто*-положение, с альдегидами или кетонами. 2,3-Дизамещенные хинолина получают с хорошим выходом по схеме:



I

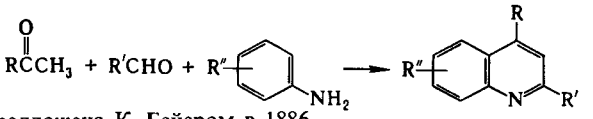
Первая стадия – кротоновая конденсация, к-рую осуществляют в присут. $ZnCl_2$, а также соляной к-ты или H_2SO_4. Дегидрирование промежут. соед. I происходит под действием азометинов, образующихся при взаимод. исходного амина с альдегидом. Существуют и др. взгляды на механизм р-ции. Использование двух разл. альдегидов также приводит к 2,3-дизамещенным хинолина.

Для получения 2,4-дизамещенных хинолина в р-ции используют пировиноградную к-ту:



Из ароматич. альдегидов (R′ – арил) образуются гл. обр. производные хинолина, из алифатических (R′ – алкил) – пирролидоны. Р-ция открыта О. Дёбнером и В. Миллером в 1881.

Модификация Бейера – получение 2,4-дизамещенных хинолинов взаимод. смеси альдегида и метилкетона с ароматич. амином:



Предложена К. Бейером в 1886.

Лит Гетероциклические соединения, пер с англ , т 4, М , 1955, с 13–14, 20–23, Общая органическая химия, пер с англ , т 8, М , 1985, с 201–203

Г В Гришина

ДЕГАЗА́ЦИЯ, снижение до допустимых норм степени зараженности отравляющими в-вами объектов (техники, одежды, кожных покровов человека, местности, воды и др.). Д. как понятие возникло в период 1-й мировой войны, когда стали разрабатываться способы защиты от ОВ, в качестве к-рых в осн. применялись легколетучие в-ва (газы) – хлор, фосген и др.

К физ. способам Д. относят удаление ОВ срезанием слоя зараженной пов-сти, испарением, смыванием и адсорбцией, а также изоляцию зараженной пов-сти инертными материалами. Эффективна Д. крупной техники горячими газовыми (газокапельными) струями. Для этой цели в США разработаны спец. машины, использующие в качестве источника горячей газовой струи турбореактивный двигатель. Нагрев пов-сти и интенсификация массообмена вследствие высокой скорости газовой струи обусловливают ускорение десорбции ОВ с пов-сти объектов. Для смывания ОВ можно использовать орг. р-рители (разл. фракции бензина, хлориров. углеводороды) или 0,1–0,3%-ные водные р-ры ПАВ. В этом случае Д. пов-стей проводят орошением, иногда с протиранием щеткой (для этого используют спец. машины и приборы) или протиранием смоченной в р-ре ветошью.

Хим. способы основаны на обезвреживании ОВ путем превращения их в нетоксичные или малотоксичные соед. при взаимод. с дегазирующими в-вами (ДВ). В качестве ДВ можно применять окислители и хлорирующие агенты – гл. обр. хлорную известь, $Ca(ClO)_2$, хлорамины, $KMnO_4$, H_2O_2, а также в-ва основного характера – Na_2CO_3, NaOH, NH_4HCO_3, аммиачную воду, алкоголяты щелочных металлов и др.

Хлорную известь можно применять в сухом виде или в виде кашицы (2 части на 1 часть воды) для Д. местности, фасадов зданий, грубых деревянных и металлич. изделий. Для Д. при т-рах выше 5 °С вооружения и техники, а также местности, зараженных О-этил-S-β-диизопропиламиноэтилметилфосфонатом (ви-экс), ипритом, зарином и зоманом, можно применять суспензию техн. $Ca(ClO)_2$. Р-ры должны иметь слабощелочную р-цию; при этом иприт окисляется до полигалогенсульфонов и дивинилсульфона, ви-экс – до сульфоуксусной к-ты, зарин и зоман гидролизуются (кат. – ион OCl^-). При низких т-рах для Д. объектов, зараженных ви-экс и ипритом, можно применять 2%-ный р-р N,N-дихлорбензолсульфамида в дихлорэтане или 6%-ный р-р N,N-дихлордиметилгидантоина в тетрахлорэтане; для Д. объектов, зараженных ОВ типа зарин, – 10%-ный р-р NaOH в воде, содержащий 25% моноэтаноламина. Известна также полидегазирующая рецептура для Д. всех ОВ, содержащая NaOH, метилцеллозольв и диэтилентриамин, к-рую можно использовать при т-ре до −15 °С.

Для Д. вещевого имущества можно применять парогазовые смеси. Обработка пароаммиачной смесью проводится в спец. камерах при 95–98 °С. Эффективна также Д. стиркой. При 100 °С ОВ гидролизуются, как правило, за неск. мин, однако лимитирующая стадия процесса – экстракция и поэтому продолжительность Д не менее 1 ч. При стирке используют моющие ср-ва и Na_2CO_3, что способствует ускорению гидролиза ОВ и нейтрализации продуктов р-ции.

При Д. кожных покровов человека используют универсальные дегазирующие р-ры, входящие, напр., в комплекты индивидуального хим. пакета.

Для очистки воды, зараженной ОВ и бактериальными ср-вами, можно применять $Ca(ClO)_2$. Полное обеззараживание достигается при добавлении его из расчета 50 мг/л. Избыток гипохлорита удаляют добавлением $Na_2S_2O_3$ с послед. фильтрованием.

Лит см при ст. *Отравляющие вещества*

Г С Сакулин

ДЕГАЛОГЕНИ́РОВАНИЕ, элиминирование галогена из молекулы орг. соед. или замещение его на атом Н.

Элиминирование атомов галогена может протекать с отщеплением галогена от соседних атомов С в соед. алифатич. ряда с образованием кратных связей или с отщеплением удаленных друг от друга атомов галогена с образованием циклич. соед.

Д. находится в равновесии с процессом галогенирования; протеканию Д. способствует повышение т-ры. Галоген у третичного атома С элиминируется труднее, чем у вторичного или первичного. Скорость Д. убывает в ряду: I > Br > Cl > F.

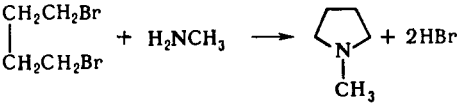
Д. в газовой фазе, как правило, протекает при 300–400 °С (для хлорзамещенных – выше 400 °С). Полигалогениды элиминируют галоген легче, чем моно- или дигалогениды, напр., при 550 °С р-ция $C_2Cl_6 \rightarrow CCl_2{=}CCl_2 + Cl_2$ полностью сдвинута вправо. Д. тетрагалогенметанов протекает по р-циям:

$$2CHal_4 \rightleftarrows C_2Hal_4 + 2Hal_2$$
$$2CHal_4 \rightleftarrows C_2Hal_6 + Hal_2$$

Под действием Zn, Cu, Na, Al, Fe или их солей в спирте, ДМФА, ДМСО и нек-рых др. р-рителях Д. легко протекает в жидкой фазе и применяется для синтеза непредельных соединений. Д. соед. с группами $-CHal_2-CHal_2-$ и $-CHal{=}CHal-$ под действием гидроксидов или иодидов щелочных металлов приводит к образованию ацетиленов.

1,3-, 1,4- и 1,5-Дигалогениды под действием NaI, KI, Na_2Se, соед. P(III) и р-ров щелочи в ацетоне превращаются в циклич. соед., напр.:

Под действием аминов такие алкилгалогениды образуют азотсодержащие гетероциклы, напр.:



α-Элиминирование атомов галогена от $CHHal_3$ в присут. ионов RO^- или OH^- приводит к образованию карбенов, напр.:

$$CHHal_3 + RO^- \rightarrow :CHal_2 + ROH + Hal^-$$

К межмолекулярному Д. относятся р-ции отщепления галогена от двух молекул в-ва с образованием предельных соед. (см. *Вюрца реакция*).

Замещение галогена на водород характерно для соед. алифатич. и ароматич. рядов. Галоген у третичного атома С обменивается на Н легче, чем у вторичного или первичного. Обычно р-цию осуществляют с использованием восстановителей (Zn – HCl, Na – ROH, $SnCl_2$ – HCl, $LiAlH_4$) или действием H_2 в присут. катализаторов – металлов VI или VIII группы. Активность последних уменьшается в ряду: Pt > Pd > Rh ≫ W > Ni > Fe Так, Д. хлорметанов в присут. H_2 проводят на кат. Pt/Al_2O_3 при 430 °С, бромметанов – при 310–330 °С; Д. галогенопроизводных этана и этилена протекает на тех же катализаторах при 350 °С.

Во всех случаях исчерпывающего Д. необходим избыток H_2 по отношению к галогенопроизводному. При этом Д. полигалогенуглеводородов можно последовательно провести вплоть до углеводородов, напр.:

$$CCl_4 \xrightarrow{H_2} CHCl_3 \xrightarrow{H_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow{H_2} CH_3Cl \xrightarrow{H_2} CH_4$$

Д в присут H_2 проводят также электрохимически $RHal + 2e + H^+ \rightarrow RH + Hal^-$ С ростом числа атомов галогена в молекуле скорость процесса увеличивается. Меняя условия р-ции, можно получать продукты неполного и полного Д

Применяют Д в осн для синтеза непредельных соед Галогенирование с послед Д используется для выделения олефинов из смесей

Лит Методы элементоорганической химии Хлор Алифатические соединения под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1973 Трегер Ю А Карташов Л М, Кришталь Н Ф, Основные хлорорганические растворители, М, 1984 The chemistry of halides, pseudohalides and azides, pt 1-2, ed. by S Patai Z Rappoport, N Y-L, 1983 *Ю А Трегер*

ДЕГИДРАТА́ЦИЯ, отщепление воды от молекул орг или неорг. соединений Осуществляется термически (обычно в присут катализаторов) или под действием в-в, связывающих воду (т н дегидратирующих агентов, напр P_2O_5, H_2SO_4) Различают внутри- и межмолекулярную Д Пример внутримол Д спиртов – синтез этилена из этилового спирта, протекающий в присут Al_2O_3 или под действием H_2SO_4, напр

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{300-400\,^\circ C,\ Al_2O_3} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Д 1,4-бутандиола в присут солей фосфорной к-ты одна из стадий синтеза бутадиена (см *Реппе реакции*)

$$HC{\equiv}CH + 2CH_2O \rightarrow HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[NaH_2PO_4]{280\,^\circ C} CH_2{=}CHCH{=}CH_2$$

Если строение спирта таково, что возможно два направления Д, то отщепление воды осуществляется в соответствии с *Зайцева правилом* Так, при Д 2-пентанола почти исключительно образуется 2-пентен

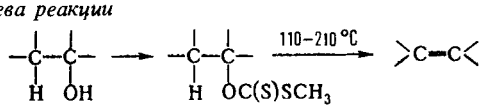
$$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$$

Внутримол Д спиртов часто сопровождается перемещением двойной связи или перегруппировкой углеродного скелета молекулы, напр

$$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3C(CH_3){=}CHCH_3$$

$$(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2 \xrightarrow[\text{следы } I_2]{\text{перегонка}} (C_6H_5)_3CC(O)C_6H_5$$

Эти процессы отсутствуют при Д спиртов путем термич разложения их сложных эфиров или ксантогенатов, напр в *Чугаева реакции*

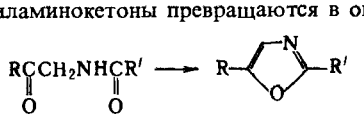


Подобная р-ция с успехом используется в химии терпенов и стероидов

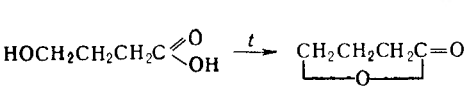
Внутримол Д карбоновых к-т приводит к образованию кетонов, Д амидов к-т – к нитрилам, напр

$$RC(O)NH_2 \xrightarrow{POCl_3} RC{\equiv}N$$

Важное значение для получения гетероциклич соед имеет внутримол циклодегидратация Напр, при действии конц H_2SO_4 α-ациламинокетоны превращаются в оксазолы



Др примеры циклодегидратации – синтез эпоксидов из гликолей, лактидов и лактонов из γ-гидроксикислот, напр



При межмол. Д. спиртов образуются простые эфиры, напр $CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3$, из уксусной к-ты – уксусный ангидрид $2CH_3COOH \rightarrow (CH_3CO)_2O$ Межмол Д смеси спирта и к-ты дает сложные эфиры $ROH + HOOCR' \rightarrow ROOCR'$ Примером межмол Д карбонильных соед. служит кротоновая конденсация

$$>C{=}O + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>C< \longrightarrow >C{=}C<$$

Д неорг к-т приводит к образованию ангидридов, напр

$$2HNO_3 \xrightarrow{P_2O_5} N_2O_5$$

К Д. относятся также процессы удаления кристаллизац воды из кристаллогидратов и удаления воды, связанной силами адсорбции Для обозначения этих процессов чаще употребляют термин «обезвоживание»

Лит Робертс Дж Д, Касерио М К Основы органической химии, 2 изд, пер с англ, т 1 М, 1978 Мищенко Г Л Вацуро К В, Синтетические методы органической химии М, 1982 *А Б Пономарев*

ДЕГИДРИ́РОВАНИЕ (дегидрогенизация), отщепление водорода от молекулы орг соединения Осуществляется в присут катализаторов или под действием акцепторов водорода Каталитич Д и обратная р-ция – гидрирование – связаны подвижным термодинамич равновесием Протеканию Д способствует повышение т-ры и понижение давления Осуществляют Д обычно при т-ре > 300 °С и давлении 0,1–5 МПа; при необходимости применение более высоких давлений сочетают с соответствующим повышением т-ры Катализаторы Д – обычно многокомпонентные системы, содержащие переходные металлы, их оксиды или сульфиды При Д молекула реагирующего соед образует комплекс с катализатором, распадающийся затем на H_2 и продукт Д, десорбируемые с поверхности катализатора

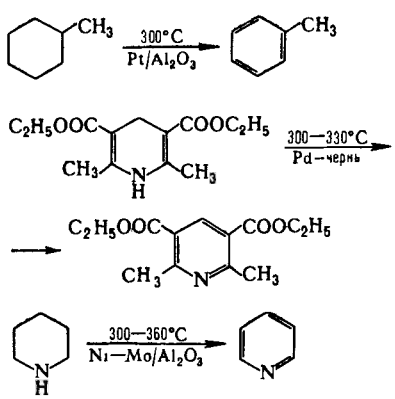
Примеры каталитич Д.

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[Fe_2O_3-Cr_2O_3-ZnO]{580-630\,^\circ C} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

$$PhCH_2CH_3 \xrightarrow[Fe_2O_3-Cr_2O_3-K_2O]{600\,^\circ C} PhCH{=}CH_2$$

$$RCH_2OH \xrightarrow[Cu-CrO_3]{300-350\,^\circ C} RC{<}^{O}_{H}$$

Превращение насыщенных и ненасыщенных циклич соед в ароматические наз дегидроароматизацией, напр



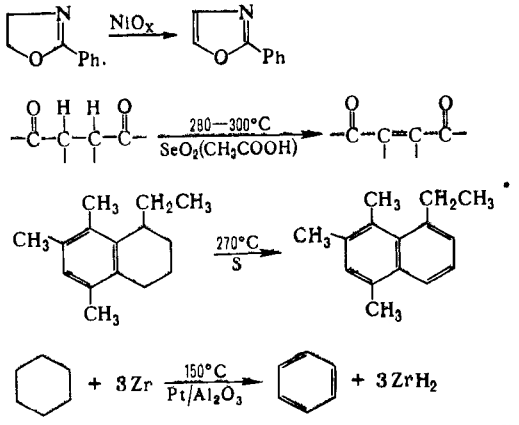
Д парафинов в ароматич соед (дегидроциклизация) – одна из стадий каталитич *риформинга*, осуществляется на оксиднохромовом катализаторе при 330–400 °С, давл 0,2–0,8 МПа

Каталитич Д используют в пром-сти для получения 1,3-бутадиена, изопрена, стирола и др В СССР в 1984 путем

Д. получено более 2 млн. т бутадиена и ок. 11 млн. т стирола.

К каталитич. Д. относят также т. наз. окислит. Д., протекающее в газовой фазе под действием окислителей (напр., O_2, SO_2, H_2O_2, I_2, Br_2 и др.). Р-ция практически необратима, что способствует увеличению выхода целевых продуктов. Так, метанол в присут. Ag окисляется O_2 воздуха при ~ 400 °С в формальдегид с выходом ок. 80%. Окислит. Д. олефинов и алкилбензолов осуществляют в присут. фосфатов Al, молибдатов Bi, цеолитов, активиров. угля и др.

В качестве акцепторов водорода при Д. используют обычно 2,3-дициано-1,4-бензохинон, пероксиды Ni, SeO_2, Se, S, а также металлы, способные образовывать гидриды (Zr, Ti, интерметаллиды и др.), напр.:



Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 1–7, М., 1970–78; Алхазов Т. Г., Лисовский А. Е., Окислительное дегидрирование углеводородов, М., 1980; Гейтс Б. К., Кетцир Дж., Шуйт Г., Химия каталитических процессов, пер. с англ., М., 1981; Адельсон С. В., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Технология нефтехимического синтеза, 2 изд., М., 1985; Imai H. [a.o.], «Materials Research Bulletin», 1985, v. 20, № 5, p. 511–16.

В. В. Лунин.

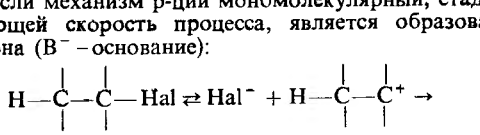
ДЕГИДРОГАЛОГЕНИ́РОВАНИЕ, отщепление галогеноводорода от молекулы орг. соед. с образованием цикла или кратной связи между атомами С.

Д. в газовой фазе проводят при нагревании. В пром-сти такой процесс используют для дегидрохлорирования. Р-ция обычно осуществляется по радикально-цепному механизму, напр.:

$$CH_3CH_2Cl \rightleftarrows CH_3\dot{C}H_2 + Cl^\cdot$$
$$Cl^\cdot + HCH_2CH_2Cl \rightleftarrows HCl + \dot{C}H_2CH_2Cl$$
$$\dot{C}H_2CH_2Cl \rightleftarrows CH_2{=}CH_2 + Cl^\cdot$$

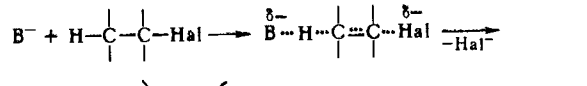
Процесс проводят при 400–500 °С, при использовании инициаторов (напр., Cl_2) – на 50–100 °С ниже, при использовании катализаторов (пемза, активированный уголь, силикагель, $BaCl_2$ и др.) – при 200–300 °С.

Д. в жидкой фазе осуществляют с применеиием щелочей в спиртах или диполярных апротонных р-рителях, алкоголятов в спиртах или ДМСО, амидов щелочных металлов в инертных р-рителях, а также с помощью третичных аминов. Если механизм р-ции мономолекулярный, стадией, определяющей скорость процесса, является образование карбкатиона (B^- – основание):



По этому механизму идет, напр., Д. вторичных и третичных алкилгалогеиидов в слабоосновных, но хорошо сольватирующих р-рителях (напр., в спиртах, воде, карбоновых к-тах).

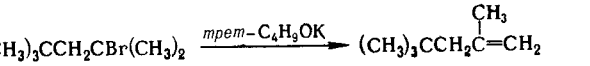
Механизм бимолекулярной р-ции можно записать в след. виде:

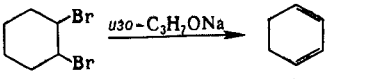


В этом случае для Д. решающим фактором становится основность реагента, к-рая в наиб. мере проявляется в апротонных диполярных р-рителях, не способных к образованию водородных связей с основанием, напр. в ДМСО. Р-ция стереоселективиа: в нее вступают гл. обр. соед., у к-рых атомы Н и Hal находятся в *транс*-положении.

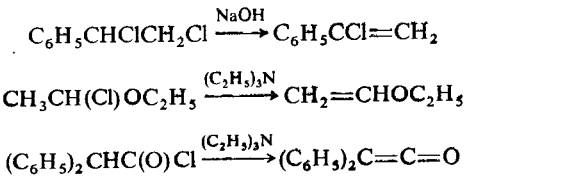
Преимуществ. направление Д., особенно в случае мономолекулярного механизма, определяется правилом Зайцева: водород отщепляется от наименее гидрогенизир. атома С. Р-ция протекает легче, если рядом с атомом Н находится электроноакцепторная группа.

Д. в жидкой фазе используют для получения олефинов и диенов:

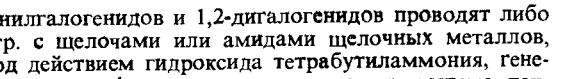




Из вицинальиых и геминальных дигалогеиопроизводных образуются винилгалогениды, из α-галогенэфиров и галогеногидринов – эфиры енолов, при действии третичных аминов на хлорангидриды к-т – кетены, напр.:

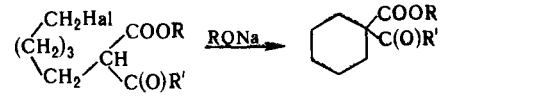


Из винилгалогенидов и 1,2-дигалогенопроизводных получают производные ацетилена, напр.:



Д. винилгалогенидов и 1,2-дигалогенидов проводят либо при иагр. с щелочами или амидами щелочных металлов, либо под действием гидроксида тетрабутиламмония, генерируемого в межфазных условиях, напр. в системе пентан – водный р-р NaOH в присут. бисульфата тетрабутиламмония.

Д. с образованием циклов имеет меньшее значение. Оно используется, напр., для синтеза циклоалканов:



При жидкофазном Д. реакц. способность соед. возрастает в ряду: F < Cl < Br < I и с переходом от первичного к третичному атому С; в случае газофазного процесса реакц. способность увеличивается также при возрастании числа атомов галогена у одного атома С и с удлинением углеродной цепи молекулы.

Д., в особенности в жидкой фазе, часто сопровождается побочными р-циями: замещением галогена на гидроксил, конденсацией, перегруппировками.

Д. широко используют в пром-сти для получения из хлоруглеводородов винилхлорида, хлоропрена, трихлорэтилена и виниллденхлорида.

Лит.: Матьё Ж., Панико Р., Вейль-Рейналь Ж., Изменение и введение функций в органическом синтезе, пер. с франц., М., 1980, с. 168–75; Органикум, пер. с нем., т. 1, М., 1979, с. 312–17.

Н. А. Бумагин.

ДЕГИДРОПОЛИКОНДЕНСА́ЦИЯ (окислит дегидрополиконденсация, окислит сочетание), поликонденсация под действием окислителей, напр солей металлов, сопровождающаяся выделением H_2 Методом Д из бензола и его гомологов в присут эквимолярных кол-в $AlCl_3$ и $CuCl_2$ синтезируют *полифенилены,* из алкилированных в ядро фенолов – поли-2,6-диметил-*п*-фениленоксид (окислитель – O_2, кат – комплексы солей переходных металлов с алифатич аминами, пиридином или ДМФА, см *Полифениленоксиды*) Д ацетилена в присут солей Cu(II) приводит к линейному полимеру – карбину (см *Углерод*)

ДЕГОТЬ ДРЕВЕСНЫЙ, подразделяется на берестовый и березовый Произ-во берестового дегтя (дегтекурение) основано на пиролизе бересты или др сырья нагреванием до 200–300 °С в закрытых аппаратах без доступа воздуха Кол-во и качество дегтя зависят от вида сырья и типа аппарата Сырьем обычно служит чистая соковая береста, береста с валежника или сухостоя с примесью 20–30% луба, ошкуровочная береста с содержанием луба до 80%, осиновая кора и др

Березовый деготь вырабатывают из т наз всплывных масел, образующихся в виде верх слоя при отстаивании пиролизата, получаемого при термич переработке не освобожденной от коры древесины Масла перегоняют под вакуумом в спец кубах с получением дегтя (до 70%) и древесного пека

Д д – маслянистая неклейкая жидкость, в тонком слое имеющая темно-бурую окраску, в отраженном свете – зеленоватую Содержит фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы, гваякол и др), насыщ к-ты жирного ряда (от муравьиной до каприловой, а также высшие – пальмитиновую, арахиновую, бегеновую и др), ненасыщ к-ты жирного ряда, ароматич и смоляные к-ты (бензойную, абиетиновую и др), нейтральные соед (кетоны, альдегиды, спирты, углеводороды, углеводы и др) Плотность берестового и березового Д д составляет соотв 0,925–0,960 и 0,940–0,980 г/см^3, кислотное число 15–35 и до 45, содержание фенолов до 10 и до 15%

Д д применяют при жировании кож (кожа становится мягкой, улучшаются водостойкость, прочность и антисептич св-ва), для лечения кожных заболеваний в медицине и ветеринарии (входит в состав дегтярного мыла, разл мазей и др)

Ю М Гольдшмидт

ДЕГОТЬ КАМЕННОУГО́ЛЬНЫЙ, то же, что *каменноугольная смола*

ДЕЗАКТИВАЦИЯ радиохимическая, удаление радиоактивных загрязнений с одежды и тела работающего, а также с пов-сти помещений, лаб оборудования, посуды В чрезвычайных ситуациях Д включает удаление радиоактивных загрязнений с дорожных покрытий, пов-стей зданий, автомашин и т п Одна из задач Д – перевод радионуклидов, вызывающих загрязнение, в форму, мало подвижную в окружающей среде Д должна обеспечить возможно более полное удаление загрязнения с использованием миним кол-в дезактивирующих материалов Спецодежда тампоны, дезактивирующие реагенты, р-ры и оборудование для Д должно быть приготовлено заранее, до начала работы с радионуклидами Образующиеся при Д материалы и р-ры, загрязненные радионуклидами выше допустимых норм, рассматриваются как радиоактивные отходы и подлежат сдаче на переработку и захоронение Иногда под Д понимают перевод радиоактивных отходов в форму, удобную для послед захоронения

Различают профилактич и аварийную Д Профилактич Д выполняют ежедневно после окончания рабочего дня или после завершения работы с данным радионуклидом К аварийной Д приступают немедленно после аварийного загрязнения радионуклидом Способы Д различают в зависимости от вида радиоактивного загрязнения, типа радионуклида, его хим формы и особенностей загрязненного объекта Конкретные способы должны быть указаны в инструкции по проведению данной работы с радионуклидом Напр , для Д кожи рук, др участков тела используют порошок «Защита», спец дезактивирующие пасты, хозяйственное мыло Во избежание проникновения радионуклида с пов-сти кожи в глубь организма Д тела и кожи рук проводят немедленно после обнаружения загрязнения, используя в течение 3–5 мин теплую (не горячую) проточную воду При Д тела нельзя пользоваться орг р-рителями, т к это способствует проникновению радионуклидов в глубь организма

Для Д хл -бум спецодежды применяют стиральные порошки, а также р-ры, содержащие комплексоны Стирку проводят в спец помещении Пленочную спецодежду дезактивируют с помощью кислых р-ров (напр , 8%-ного водного р-ра HCl) Обувь протирают тампонами, смоченными дезактивирующими р-рами Д пов-сти нержавеющей стали проводят 10%-ным водным р-ром лимонной к-ты или др кислыми р-рами Пластмассы, линолеум дезактивируют с помощью орг р-рителей и кислых водных р-ров

При Д загрязненных пов-стей дорожных покрытий, оборудования, столов и т п следует прежде всего определить с помощью дозиметра и отметить границы загрязненного участка и уровни загрязнения на разл его местах Удаление радионуклида начинают с участков с наим загрязнением, постепенно продвигаясь к наиб загрязненным Просыпанные радиоактивные порошки перед началом Д увлажняют, затем собирают влажными тампонами

Для аварийной Д дорожных покрытий, пов-стей зданий и т п используют обработку водой, спец р-рами, а также применяют нанесение пленки полимеризующегося в-ва, к-рую далее удаляют вместе с захваченными ею радиоактивными загрязнениями

Д проводят до тех пор, пока уровень загрязнения не станет ниже допустимого, установленного нормами радиационной безопасности (табл) В тех случаях, когда дезактивировать загрязненный объект до допустимых норм не удается, его рассматривают как радиоактивные отходы

ДОПУСТИМОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Объект загрязнения	Допустимое загрязнение	
	α-частиц/см^{2}мин	β-частиц/см^{2}мин
Кожные покровы, полотенца, спецбелье	1	100
Спецодежда (халаты, перчатки с наружной стороны и др)	5 20*	800
Пов сти помещений постоянного пребывания персонала и находящегося в них оборудования	5–20*	2000

* В зависимости от типа α-активного нуклида

Загрязненные выше допустимых норм пов-сти дорожных покрытий, производств помещений (при аварийном загрязнении), дезактивировать к-рые не удается, ограждают и доступ в огражденные участки ограничивают или перекрывают полностью

Для Д больших объемов жидкостей, образующихся, напр , при работе атомных станций, используют сорбционные, ионообменные и осадительные методы Для Д воздуха его пропускают через аэрозольные фильтры, активный уголь и др адсорбенты

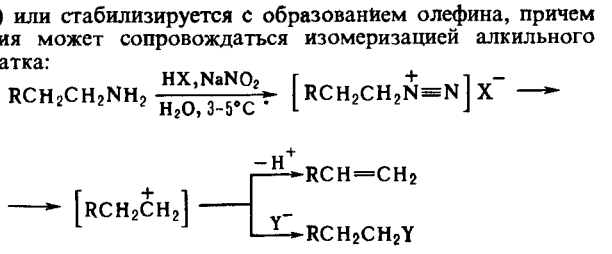
Лит Радиоактивные индикаторы в химии Проведение эксперимента и обработка результатов М 1977, Ядерная технология, М , 1978 Нормы радиационной безопасности НРБ 76 и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП 72/80 2 изд М 1981

С С Бердоносов

ДЕЗАМИНИ́РОВАНИЕ (деаминирование), удаление группы NH_2 из молекул орг соединений Сопровождается замещением аминогруппы на др группу или образованием кратной связи Осуществляется под действием HNO_2, нитрозилсерной к-ты, N_2O_3, N_2O_4, H_2O, H_2, а также ферментов

Наиб универсальный метод Д аминов – взаимод их с HNO_2 Сущность метода состоит в обработке кислых водных р-ров аминов нитритом К или Na, в результате чего образуются соли диазония (см *Диазотирование Диазосоединения*) В случае алифатич аминов эти соли неустойчивы и разлагаются с выделением N_2 и образованием карбкатиона, к-рый взаимод с нуклеоф агентами среды (вода, анионы и

др.) или стабилизируется с образованием олефина, причем р-ция может сопровождаться изомеризацией алкильного остатка:



По такому же механизму осуществляется Д. алициклич. и гетероциклич. аминов, к-рая сопровождается изменением числа звеньев в цикле (см. *Демьянова перегруппировка*).

Соли диазония ароматич. ряда значительно более устойчивы и разлагаются по гомолитич. и гетеролитич. механизму с заменой диазогруппы на др. фуикц. группу или атом галогена. По гомолитич. механизму осуществляется, напр., разложение солей арилдиазония с образованием бифенила (см. *Гомберга–Бахмана–Хея реакция*), арилгалогенидов и азобензолов (см. *Зандмейера реакция*), меркурированных арилпроизводных (см. *Несмеянова реакция*), жирно-ароматич. соед. (см. *Меервейна реакция*) и др. По гетеролитич. механизму из солей арилдиазония получают фенолы (при нагр. с H_2O), ариловые эфиры (в присут. $NaNO_3$), арилфториды (см. *Шимана реакция*), ариларсоновые к-ты (см. *Барта реакция*).

Под действием HNO_2 протекает также Д. орг. производных гидразина с образованием аминов (см. *Гидразина замещенные органические*).

Д. алифатич. и циклич. аминов при высокой т-ре под действием H_2 сопровождается образованием предельных углеводородов и NH_3 (см. *Гидрогенолиз*), Д. аминов нафталинового ряда под действием водных р-ров $NaHSO_3$ происходит с образованием нафтолов. Под действием N_2O_4 амины превращаются в алкиловые эфиры азотной к-ты; амиды к-т под действием N_2O_3 превращаются в карбоновые к-ты с выделением NH_3.

Иногда Д. наз. также расщепление четвертичных аммониевых оснований (см. *Гофмана реакции*).

Д. аминокислот и нек-рых др. азотсодержащих соед. играет важную роль в жизнедеятельности животных, растений и микроорганизмов. Так, для α-аминокислот характерно ферментативное окислит. Д. с образованием NH_3 и α-кетокислот.

Лит.: Органические реакции, пер. с англ., сб. 11, М., 1965, с. 167–98; Вейганд К., Хильгетаг Г., Методы эксперимента в органической химии, пер. с нем., М., 1968, с. 319–28. *Г. В. Гришина.*

ДЕЗИНФИЦИ́РУЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА (от франц. dés- – приставка, означающая уничтожение, удаление, и лат. infício – заражаю) (дезинфекционные средства), хим. соед., используемые для уничтожения в окружающей среде возбудителей инфекционных болезней человека и животных. В концентрациях, более высоких, чем лечебные, в качестве Д. с. применяют также антимикробные лек. в-ва местного (наружного) употребления (см. *Антисептические средства*).

Требования к Д.с.: малая токсичность; хорошая р-римость в воде; активность в небольших концентрациях; быстрота и широкий спектр действия; отсутствие отрицательного влияния на обрабатываемые объекты (напр., обесцвечивание); стабильность при хранении; удобство транспортирования; дешевизна и т. д. Обычно Д.с. используют в виде водных р-ров или порошков, реже – в газообразном состоянии (при высокой относит. влажности воздуха).

Галогенсодержащие Д.с. наиб. широко применяются в дезинфекционной практике. Эффективность этих препаратов м.б. усилена активацией их р-ров солями (хлоридом, сульфатом, нитратом) аммония в соотношении 1:1 или 1:2 либо NH_3(1:8, 1:10, 1:16). Это позволяет уменьшить концентрацию Д.с. и продолжительность обработки ими объектов.

Хлорная известь употребляется в виде: порошка (для обеззараживания жидких выделений, 1:5), 10–20%-ной взвеси (для дезинфекции туалетов, помойных ям, мусорных ящиков и др.), 0,5–1%-ного осветленного р-ра (для обработки помещений, предметов обстановки, посуды, уборочного инвентаря). Ее р-ры нестойки и приготовляются непосредственно перед использованием. Хлорную известь не рекомендуется применять для обработки тканей и металлич. пов-стей (без покрытий). Гипохлориты используются для обеззараживания посуды, санитарно-техн. оборудования (ванны, раковины, унитазы и др.), остатков пищи, сточных вод и т. д. Особенно распространен гипохлорит Са, употребляемый в виде 0,1–1%-ного р-ра или порошка (для обработки выделений, 1:5–1:10). Хлорная известь и гипохлориты под влиянием тепла, света и влаги быстро разлагаются, поэтому их хранят в герметически закрытой светонепроницаемой и не подвергающейся коррозии таре, в сухих, темных и прохладных помещениях.

Среди хлораминов наиб. применение имеют хлорамины Б и ХБ (соотв. бензол- и хлорбензолсульфохлорамиды Na). Их используют для дезинфекции помещений, посуды, белья, предметов ухода за больными, игрушек и др. чаще всего в виде 0,2–3%-ных р-ров, к-рые можно хранить в темной закрытой таре в течение 15 дней. Для обеззараживания разл. объектов употребляются галогенгидантоины (обычно 0,01–2%-ные р-ры) – бромантин (1,3-дибром-5,5-диметилгидантоин), дихлоргидантоин, монохлор- и дихлордиметилгидантоины и т. д. Напр., бромантин рекомендуется для дезинфекции воды плавательных бассейнов (содержание остаточного брома 0,35–0,5 мг/л). Для борьбы с возбудителями дерматомикозов, кишечных, респираторных и др. болезней, а также для обеззараживания небольших объемов воды применяют хлорцианураты K и Na.

В качестве Д.с. используют также след. препараты: N-хлорсукцинимид, 1-хлор-2-нафтол и 2-бензил-4-хлорфенол (в виде 33–40%-ных концентратов с калийным мылом), т. наз. иодофоры (напр., иодонат) – комплексные соед. иода с ПАВ или высокомол. в-вами (для дезинфекции перчаток, медицинских инструментов и др.), хлориды иода (ICl, ICl_3, ICl_4).

Фенолы – фенол (карболовая к-та); пентахлорфенолят Na; разл. ср-ва на основе сырых крезолов (в сочетании с конц. H_2SO_4 – серно-крезоловая смесь, с 16%-ным р-ром NaOH – щелочные крезолы, с калиевым мылом – мыльно-крезоловый р-р, со смоляными мылами – креолин) и очищенных крезолов (смесь *о-*, *м-* и *п*-крезолов – трикрезол, в сочетании с калиевым мылом – лизол, с нафтеновыми мылами – нафтализол) и др. Эти ср-ва употребляют в виде 0,3–10%-ных р-ров или эмульсий для обработки предметов домашнего и больничного обихода, медицинских инструментов, белья, выделений, стен, туалетов, содержимого выгребных ям, мусорных ящиков, дворовых санитарных установок, в ветеринарной дезинфекции.

Альдегиды. Наиб. распространены формальдегид и глутаровый альдегид. Формальдегид применяют в виде формалина (40%-ный р-р) для камерной дезинфекции, обработки обуви и перчаток при грибковых заболеваниях кожи. Глутаровый альдегид (2%-ный р-р) используют для стерилизации изделий из резины и др. полимерных материалов.

Прочие средства. Из неорг. к-т применяют HCl – при пикелевании сырых кожевенных шкур, обеззараживании небольших кол-в питьевой воды (2,5 г на 10 л), дезинфекции предварительно помытой фарфоровой столовой посуды (1%-ный р-р). Щелочи (KOH, NaOH) обычно используют в ветеринарной практике, р-ры сулемы $HgCl_2$ (0,001–0,002%) и метасиликата Na (2%) – для обеззараживания белья, одежды, кожи, обмывания стен, предметов ухода за больными. Составы на основе пероксида (перекиси) водорода часто применяют при ликвидации кишечных и воздушно-капельных инфекций (1–6%-ные р-ры с добавкой 0,5%-ного р-ра к.-л. моющего ср-ва, напр. сульфонола) или для стерилизации изделий из стекла и полимерных материалов. Для тех же целей предназначен гидроперит – комплексное соед. H_2O_2 с мочевиной $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$ (1 таблетка соответствует 15 мл 3%-ного р-ра H_2O_2; для получения 1%-ного р-ра в 100 мл

воды растворяют 2 таблетки). Для дезинфекции воздуха в помещениях служат пары спиртов, напр. пропиленгликоля (1 г/м^3) или триэтиленгликоля (10 мг/м^3), для обеззараживания воды – озон или хлор.

Большинство Д.с. относится к мало- и среднетоксичным препаратам. Однако при ежедневной работе с ними во избежание раздражений слизистых оболочек и кожи необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Лит.: Фурман А. А., Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества, М., 1976; Большая медицинская энциклопедия, изд. 3, т. 7, М., 1977, с. 39–59; Краткая энциклопедия домашнего хозяйства, 2 изд., М., 1987, с. 230; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 7, N.Y., 1979, p. 793–832.

ДЕЗОДОРА́НТЫ (от франц. dés- – приставка, означающая удаление, и лат. odor – запах), хим. препараты, предназначенные для маскировки, ослабления или устранения неприятных запахов. Представляют собой, как правило, композиции орг. соед. – спиртов, альдегидов, производных высших жирных к-т, прир. и синтетич. душистых в-в и др. с разл. добавками, а также адсорбенты (напр., активный уголь, силикагель). Наряду со спец. ср-вами дезодорирующим эффектом обладают (благодаря присутствию пахучих в-в – *одорантов*, или отдушек) др. хим. препараты бытового назначения, напр. ср-ва для мытья и чистки посуды, синтетич. моющие ср-ва и др., а также мн. индивидуальные в-ва: ароматич. монохлорамины, K- и Na-соли дихлоризоциануровой к-ты, $KMnO_4$, $ZnCl_2$ и т. д. По назначению различают Д. воздуха и гигиенические.

Дезодоранты воздуха служат для уничтожения стойких неприятных запахов в помещениях, одежды и др. Эти ср-ва выпускают в виде жидкостей, порошков, таблеток, желе- или помадообразных препаратов, в аэрозольной и др. упаковках разового и многократного использования (см. *Бытовая химия*). Наиб. интенсивно освежают воздух аэрозольные Д., напр. препарат, в состав к-рого входят этанол (15,5% по массе), триэтиленгликоль (3%), пропиленгликоль (0,5%), одорант (1%), пропеллеит (80%). Д. других видов ароматизируют воздух медленнее, зато непрерывно «функционируют» длительное время. Напр., освобожденные от упаковки блоки (крупные таблетки массой 20–30 г) Д. одежды действуют неск. месяцев, до полного испарения душистых в-в, наряду с этим могут обладать инсектицидным действием (защищают одежду от моли). К Д. воздуха многократного применения относятся также т. наз. поглотители запахов – твердые адеорбенты, помещенные, напр., в перфориров. пластмассовые коробочки. Т. к. через неск. недель активность поглотителя снижается, его периодически регенерируют в течение 12–18 ч при повыш. т-ре (напр., выставляют коробочку на солнце или прикрепляют к отопит. батарее). Ряд Д. воздуха обладает бактерицидным действием.

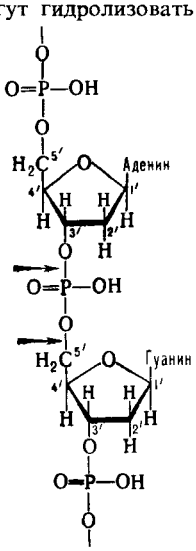
Дезодоранты гигиенические (личные) служат для устраиения запаха пота, освежения тела и полости рта, обработки внутр. пов-сти обуви и ног с целью предотвращения их потливости и грибковых заболеваний. К этим ср-вам относят также т. наз. антиперспиранты, к-рые помимо обычных для Д. тела св-в обладают способностью уменьшать потоотделение. Они содержат наряду с пропиленгликолем, этиловым или изопропиловым спиртом, глицерином и др. компонентами (97,8–98,4%), как правило, формалин либо уротропин (1,6–2,2%). Дезодорирующее, а также тонизирующее действие оказывают пеномоющие добавки и экстракты для ванн, в состав к-рых входят разл. эфирные масла (напр., хвойных деревьев), ментол, морская соль и др. Мн. препараты отличаются большим разнообразием запахов, быстротой и эффективностью действия в течение 24–48 ч. Выпускают гигиенич. Д. в тех же формах, что и Д. воздуха, а также пасты, противопотовые карандаши, освежающие салфетки для лица и рук разового применения, пропитанные спец. дезодорирующими составами. Нек-рые личные Д. обладают дезинфицирующими св-вами. Одно из таких ср-в в аэрозольной упаковке содержит этанол (52%), пропиленгликоль (1,65%), борную к-ту (0,85%), салициловую к-ту (0,06%), одорант (0,44%), пропеллент (45%).

Лит.: Райт Р. Х., Наука о запахах, пер. с англ., М., 1966; Юдин А. М., Сучков В. Н., Коростелин Ю. А., Химия для вас, 3 изд., М., 1985.

А. М. Юдин.

2-ДЕЗО́КСИ-D-РИБО́ЗА, см. *Дезоксисахара.*

ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕА́ЗЫ, ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз связей между нуклеотидами в ДНК. Большинство Д. активно в присут. Mg^{2+} или Mn^{2+}, небольшая группа – в присут. АТФ. Могут гидролизовать внутр. связи молекулы (эндонуклеазы) или связи, находящиеся на ее конце (экзонуклеазы). Первые не обладают абс. специфичностью к последовательности нуклеотидов, разрывают ДНК с образованием на конце цепи преим. дезоксинуклеозид-5′-фосфата (Д. I) или дезоксинуклеозид-3′-фосфата (Д. II) (см. рис.). Нек-рые бактериальные эндонуклеазы (*рестриктазы*) способны разрывать обе нити ДНК в строго определенных для каждого фермента участках (каждая рестриктаза специфична к определенной последовательности нуклеотидов). Для Д. I из поджелудочной железы быка и Д. II селезенки свиньи мол. м. соотв. 31 тыс. и 38 тыс., оптимальная каталитич. активность при pH 8,0 и 4,8, изоэлектрич. точка pI 4,7–5,0 и 10,2.



Возможные места разрыва связи в молекуле ДНК при действии эндонуклеаз (показаны стрелками).

Мн. экзонуклеазы гидролизуют ДНК последовательным отщеплеиием нуклеотидов только с к.-л. одного конца цепи, нек-рые (напр., Д. из Escherichia coli) – с обоих. Большая субстратная специфичность Д. обусловлена структурой концевого нуклеотида (остаток фосфорной к-ты или группа OH находится в положении 3′ или 5′).

Все Д. состоят из одной полипептидной цепи, включающей активные центры и, в нек-рых случаях, центры, «узнающие» определенные участки ДНК, структура к-рых неизвестна. Активность всех Д. подавляется лимонной к-той и гепарином, нек-рых – также и этилендиаминтетрауксусной к-той. Ингибиторы Д. белковой природы содержатся во мн. тканях, включая сыворотку крови, лейкоциты и эритроциты человека. Нек-рые Д. ингибируются РНК.

Д. содержатся в ядрах, митохондриях и лизосомах всех клеток. Участвуют в репликации (копировании) ДНК, образовании новых сочетаний генов и в ликвидации повреждений генетич. структур. Препятствуют проникновению чужеродной ДНК в организм. Мн. Д., особенно рестриктазы, применяют для лаб. исследований, Д. из поджелудочной железы крупного рогатого скота – для лечения вирусных заболеваний, напр. катара верх. дыхат. путей.

Лит.: Шапот В. С., Нуклеазы, М., 1968; Hanawalt P. C. [a.o.], «Annual Review of Biochemistry», 1979, v. 48, p. 783–836; Yuan R., там же, 1981, v. 50, p. 285–315.

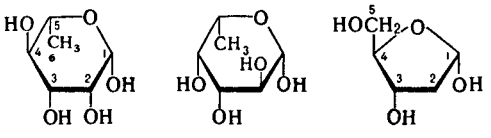
М. А. Шлянкевич.

ДЕЗОКСИРИБОНУКЛЕЙНОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Нуклеиновые кислоты.*

ДЕЗОКСИСАХАРА́, моносахариды, содержащие в молекуле один или неск. атомов водорода вместо гидроксильных групп. По правилам ИЮПАК, в названии Д. должны быть указаны абс. (D или L) и относительная конфигурации, положение дезоксизвена и длина углеродной цепи, напр. 2-дезокси-D-арабиногексоза. По другой, менее строгой, но широко используемой номенклатуре назв. Д. – от назв. моносахаридов, у к-рых на месте дезоксизвена гидроксильная группа имела D-конфигурацию, напр. 2-дезокси-D-глюкоза. Многие Д. имеют тривиальные названия: напр., L-рамноза (6-дезокси-L-манноза, ф-ла I), L-фукоза (6-дезокси-L-галактоза, II).

По физ. св-вам Д. близки к обычным сахарам, хотя отсутствие гидроксильиой группы обусловливает меньшую

полярность и существенно большую хроматографич. подвижность в-ва по сравнению с родоначальным моносахаридом. Дезоксизвено легко обнаруживается в спектре ЯМР^{13}С по сигналу соответствующего С-атома, расположеиному в сильном поле; для определения его положения используют ПМР или масс-спектр соответствующего ацетата полиола. Отличия от обычных сахаров по хим. св-вам особенно характерны для 2-дезоксиальдоз, к-рые быстрее мутаротируют, не дают озазонов, легче разлагаются под действием к-т и дают специфич. цветные р-ции, к-рые используют для их обнаружения и количеств. определения. Гликозиды 2-дезоксиальдоз гидролизуются быстрее обычных гликозидов, а при их синтезе с использованием р-ции Кёнигса – Кнорра (взаимод. ацилированных 1-галогенмоносахаридов со спиртами или фенолами) образуются оба аномера, т. к. отсутствие заместителя при С-2 лишает метод стереоизбирательности. При окислении Д. периодатами в зависимости от расположения дезоксизвена образуются разл. продукты, что используется для определения положения дезоксизвена.



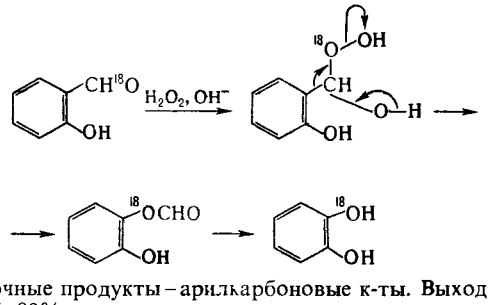
I II III

L-Рамноза и L-фукоза – структурные фрагменты гликозидов и полисахаридов наземных растений, водорослей и грибов. L-Фукоза содержится также в углеводных детерминантах групповых в-в крови и ряда др. биологически важных гликопротеинов и гликолипидов животных. 3,6-Дидезоксигексозы найдены в составе липополисахаридов грамотрицательных бактерий, нек-рые более редкие Д. – в составе антибиотиков. Специфич. углеводный компонент ДНК – 2-дезокси-D-рибоза (III).

Д. получают гидролизом прир. соед. или синтезируют из обычных сахаров путем восстановления первичных тозилатов с помощью $LiAlH_4$, замещением гидроксила на галоген с послед. гидрированием и др

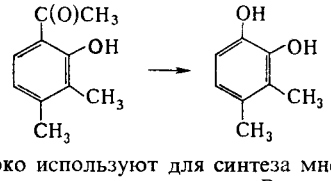
Лит Химия углеводов, М, 1967 *А И. Усов*

ДЕ́ЙКИНА РЕА́КЦИЯ, получение многоатомных фенолов действием на ароматич. *о*- или *п*-гидроксиальдегиды H_2O_2 в водном р-ре щелочи. Механизм р-ции включает внутримол. перегруппировку:



Побочные продукты – арилкарбоновые к-ты. Выход фенолов – 25–80%.

В р-цию, подобную Д. р., вступают *о*- и *п*-гидроксиацетофеноны, напр..



Д р. широко используют для синтеза многоатомных фенолов из прир. гидроксиальдегидов. Р-ция открыта Г. Дейкином в 1909.

Лит Общая органическая химия, пер с англ., т 2, М, 1982, с 194–95 *М В Проскурнина*

ДЕ́ЙКИНА – УЭ́СТА РЕА́КЦИЯ, получение α-ациламинокетонов взаимод. α-аминокислот с ангидридами карбоновых к-т в присут. оснований:

$$R'CH(NH_2)COOH + (R'CO)_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow R\overset{\displaystyle NHC(O)R'}{\overset{|}{C}}HC(O)R' + H_2O + CO_2$$

В р-цию вступают аминокислоты, содержащие в α-положении атом водорода. Процесс осуществляют при т-рах от 0 до 160 °С, используя многократный избыток ангидрида. Катализаторы – обычно азотсодержащие гетероциклы, влияние к-рых на скорость р-ции возрастает в ряду: γ-пиколин > β-пиколин, соль N-метилпиридиния > пиридин > α-пиколин. N-Алкилированные аминокислоты вступают в р-цию в более жестких условиях, чем неалкилированные. Выходы аминокетонов – 30–100%.

Механизм р-ции включает стадию циклизации промежут. N-ациламинокислоты с образованием 4-алкил-5-оксазолинона.

Серин, треонин и цистеин не вступают в р-цию, т. к. превращаются в 4-алкилиден-5-оксазолиноны (первые два – из-за отщепления H_2O, последний – H_2S).

Д.–У. р. – первая стадия биосинтеза порфиринов (витамина B_{12}, гема, хлорофиллов и др.). Продукты, образующиеся в Д.–У. р., легко вступают в циклоконденсацию с образованием оксазолов и нек-рых др. гетероциклов, что используется в препаративном синтезе.

Р-ция открыта Г. Дейкином и Р. Уэстом в 1928.

Лит Завьялов С И, Аронова Н И, Махова Н Н, в кн Реакции и методы исследования органических соединений, т 22, М, 1971, с 9–39 *М В Проскурнина*

ДЕ́ЙСТВУЮЩИХ МАСС ЗАКО́Н: при установившемся хим. равновесии между реагентами и продуктами р-ции выполняется равенство $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$, где μ_i – хим. потенциал *i*-го компонента системы, ν_i – его стехиометрич. коэф. (для реагентов он отрицательный, для продуктов р-ции – положительный). Если реагирующие в-ва и продукты р-ции можно рассматривать как идеальные газы, μ_i выражается через парциальное давление p_i:

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i,$$

где R – газовая постоянная, T – т-ра, $\mu_i^0(T)$ – не зависящая от давления составляющая μ_i. С помощью этого соотношения Д. м. з. можно выразить равенством.

$$\sum_i \nu_i \ln p_i = -\sum_i \nu_i \mu_i^0(T)/RT = \ln K_p(T),$$

где $K_p(T)$ – константа равновесия р-ции. Часто левую часть этого равенства записывают в виде произведения: $\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T)$. Поскольку для идеальных газов $p_i = c_i RT$, где c_i молярная концентрация *i*-го в-ва, справедливо след. выражение Д. м. з.: $\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c(T)$, т. е. Д. м. з. выражает взаимосвязь концентраций компонентов системы при хим. равновесии. Константы равновесия р-ции $K_p(T)$ и $K_c(T)$ связаны соотношением:

$$K_c(T) = (RT)^{-\sum_i \nu_i} K_p(T).$$

Для реальных газов хим. потенциал выражают через летучести f_i компонентов и Д. м. з. записывают в виде: $\prod_i f_i^{\nu_i} = K_f(T)$, численные значения констант равновесия $K_f(T)$ и $K_p(T)$ совпадают.

Для р-ций в разбавл. р-рах Д. м. з. связывает концентрации реагирующих и образующихся в р-ре частиц (молекул или ионов) При записи Д м. з. могут использоваться разл. единицы концентрации, что влияет на значение константы равновесия. Для р-ций в р-рах константа зависит, вообще говоря, не только от т-ры, но и от внеш. давления p. Так, $\prod_i c_i^{\nu_i} = K_c(T, p)$. При невысоких давлениях зависимостью K от p обычно пренебрегают.

В общем случае для р-ций в р-рах Д. м. з. выражают через активности a_i компонентов: $\prod_i a_i^{\nu_i} = K_a(T, p)$. Константа равновесия K_a связана со стандартными хим. потенциалами в-в $\mu_i^0(T, p)$ соотношением: $RT\ln K_a = -\sum_i \nu_i \mu_i^0$, где μ_i^0 – хим. потенциал i-го в-ва при $a_i = 1$.

В хим. кинетике Д. м. з. выражает скорость v р-ции через концентрации реагентов. Для простой р-ции $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow$ → продукты, где A и B – реагирующие в-ва, ν_A и ν_B – их стехиометрич. коэф., $v = K[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B}$, K – константа скорости р-ции, не зависящая от концентраций реагентов [A] и [B]. Для сложных р-ций Д. м. з. в общем случае не справедлив, однако он нередко выполняется, если такая р-ция имеет одну или неск. лимитирующих стадий. В этом случае, однако, значения ν_A и ν_B в выражениях для скорости р-ции и в стехиометрич. ур-нии р-ции часто различны.

Если р-ция протекает обратимо с константами скорости k_1 и k_{-1}, напр.:

$$\nu_A A + \nu_B B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \nu_Y Y \nu_Z Z,$$

где Y и Z – продукты, ν_Y и ν_Z – их стехиометрич. коэф., то в условиях равновесия скорости прямой и обратной р-ций равны:

$$k_1[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B} = k_{-1}[Y]^{\nu_Y}[Z]^{\nu_Z}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{[Y]^{\nu_Y}[Z]^{\nu_Z}}{[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_c,$$

где K_c – константа равновесия р-ции.

Д. м. з. широко используется для расчета равновесных концентраций продуктов р-ции; он позволяет также предсказать направление, в к-ром смещается хим. равновесие при изменении условий протекания р-ции. Для необратимых р-ций Д. м. з. позволяет рассчитать скорость р-ции при любых концентрациях реагентов, если известна константа скорости р-ции.

Д. м. з. был установлен К. Гульдбергом и П. Вааге в 1864–67; его строгий термодинамич. вывод получен Дж. Гиббсом в 1875–78.

Е Т Денисов

ДЕЙСТВУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЗАКОН, см. *Каталитических реакций кинетика.*

ДЕЙТЕРИЙ (от греч. déuteros – второй) (тяжелый водород) D, стабильный изотоп водорода с мас. ч. 2, ат. м. 2,01416219. Ядро атома Д. – дейтрон состоит из одного протона и одного нейтрона, энергия связи между ними 2,23 МэВ. Поперечное сечение ядерной р-ции (n, γ) $53 \cdot 10^{-33}$ м^2, поперечное сечение захвата тепловых нейтронов дейтронами $15 \cdot 10^{-32}$ м^2 (для протонов $3 \cdot 10^{-29}$ м^2). Молекула двухатомна, длина связи 0,07417 нм; осн. частота колебаний атомов 3118,46 см$^{-1}$; энергия диссоциации 440 кДж/моль, константа диссоциации $K = p_D^2/p_{D_2} = 4{,}173 \cdot 10^{-73}$ (293,15 К). С др. изотопами водорода Д. образует молекулы протодейтерия HD (мол. м. 3,02205) и дейтеротрития DT (мол. м. 5,03034). В прибрежной морской воде соотношение D/(D + H) составляет $(155–156) \cdot 10^{-6}$, в поверхностных водах – $(132–151) \cdot 10^{-6}$, в прир. газе – $(110–134) \cdot 10^{-6}$.

Свойства. Коэф. сжимаемости Д. (pV/RT) при 273,15 К: 1,0121 (2,0266 МПа), 1,0624 (10,133 МПа), 1,130 (20,266 МПа). C_p^0 [в Дж/(моль · К)]: 20,81 (20 К), 30,11 (100 К), 29,30 (298 К); теплопроводность 0,135 Вт/(м · К) (25 К); η $1{,}23 \cdot 10^{-2}$ мПа · с (293,15 К).

Д. раств. в жидкостях (напр., в бензоле, толуоле, октане, гептане, CCl_4, CS_2) лучше, чем H_2, причем это различие возрастает с понижением т-ры.

Молекула D_2 может находиться в орто- и пара-состояниях. Ортодейтерий (о-D_2) имеет параллельную (одного знака) ориентацию ядерных спинов, а парадейтерий (п-D_2) – антипараллельную. Это обусловливает нек-рое различие магн., оптич. и термич. св-в разл. модификаций. При обычных условиях D_2 (нормальный Д., н-D_2) представляет собой смесь $^2/_3$ орто- и $^1/_3$ пара-модификаций, к-рые могут взаимно превращаться друг в друга (орто-пара-превращение). Каждой данной т-ре соответствует определенный равновесный состав (равновесный Д., р-D_2). Так, доля п-D_2 составляет: 0,333 (при 300 К), 0,251 (60 К), 0,148 (40 К), 0,019 (20 К). При низких т-рах термодинамически стабилен о-D_2. Самопроизвольное орто-пара-превращение при низких т-рах происходит очень медленно, что позволяет получить жидкий Д., близкий по составу к нормальному. Орто-пара-превращение ускоряется в присут. катализаторов (соед. Fe, Cr, Co, Mn, РЗЭ). Св-ва Д. приведены в табл. 1 и 2.

Табл 1 – **СВОЙСТВА ДЕЙТЕРИЯ, ПРОТОДЕЙТЕРИЯ И ДЕЙТЕРОТРИТИЯ**

Показатель	н-D_2	о-D_2	п-D_2	HD	DT
$t_{крит}$, К	38,35	38,26	–	35,91	39,42
$p_{крит}$, МПа	1,665	1,650	–	1,484	1,773
$T_{кип}$, К	23,67	23,56	37,7	22,14	24,38
Т-ра тройной точки, К	18,73	18,63	18,78	16,60	19,71
$\Delta H^0_{исп}$, Дж/моль	1226,8	–	–	1076	–

Табл 2 – **СВОЙСТВА ЖИДКОГО н-D_2**

Плотн., г/см^3	γ, Н/м	η, мПа · с	Теплопроводность, Вт/(м К)	Т-ра, К
–	$3{,}567\ 10^{-3}$	0,042	0,126	20
0,1663	$3{,}131\ 10^{-3}$	0,034	0,130	22
0,1612	$2{,}694\ 10^{-3}$	0,028	0,134	24

Ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым и жидким Д.: $\lg 0{,}0075p\,(\text{Па}) = A - B/T + CT$ (значения A, B и C приведены в табл. 3).

Табл 3 – **ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ В УРАВНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ ПАРА D_2**

Наименование	Агрегатное состояние	A	B	C
н-D_2 (66,67% о-D_2)	жидкий	4,7312	58,4619	0,02671
	твердый	5,1626	68,0782	0,03110
р-D_2 при 20,4 К (97,8% о-D_2)	жидкий	4,7367	58,4440	0,02670
	твердый	5,1625	67,9119	0,03102
HD	жидкий	5,04964	55,2495	0,01479
	твердый	4,70260	56,7154	0,04101

Теплота испарения о-D_2 (в Дж/моль): 1202,9 (24,25 К), 1029,5 (30,53 К).

Твердый D_2 имеет тетрагон. объемноцентрированную решетку, $a = 0{,}338$ нм, $c = 0{,}560$ нм; т. пл. 18,73 К. H_2 и D_2 не изоморфны, обнаружена их ограниченная взаимная р-римость в твердом состоянии. При 4,2 К предельная р-римость D_2 в H_2 ок. 10% по объему, а р-римость H_2 в D_2 21%.

По хим. св-вам D_2 аналогичен H_2, однако скорость р-ций при замещении H на D заметно уменьшается, напр. при окислении орг. соед., взаимод. H_2 с Cl_2 – в 5–10 раз. При электролизе воды D_2 выделяется медленнее, чем H_2.

Важное практич. значение имеют р-ции изотопного обмена Д. Константа равновесия р-ции $H_2 + D_2 \rightleftarrows 2HD$ составляет: 1,345 (50 К), 2,903 (200 К), 3,44 (373,15 К), 3,80 (700 К). Осуществляют ее в присут. катализатора (Pt, Ni, РЗЭ). Для р-ции $HDO_{(ж)} + D_{2(г)} \rightleftarrows D_2O_{(ж)} + HD_{(г)}$ (где ж – жидкость, г – газ) константа равновесия: 3,96 (223,15 К), 2,92 (323,15 К), 2,40 (373,15 К). Для р-ции $H_2O_{(ж)} + HD \rightleftarrows$ $\rightleftarrows HDO_{(ж)} + H_{2(г)}$ константа равновесия: 4,69 (223,15 К), 3,37 (323,15 К), 2,69 (373,15 К). Изотопный обмен между водой и D_2 или HD может протекать в паровой фазе в присут.

катализаторов (напр., Ni) или в жидкой под давлением (из-за плохой р-римости изотопов водорода в воде) в присут. катализаторов (в т. ч. гидрофобных) в гомог. или гетерог. системе. Нек-рые р-ции изотопного обмена Н протекают очень быстро, напр. в группах ОН (щелочи, спирты) и NH (NH_3, амины).

Важнейшие соед. Д. – *тяжелая вода* D_2O. Дейтериды соед., аналогичные *гидридам*. Большое практич. значение имеет дейтерид лития ^6LiD – осн. компонент заряда термоядерного (водородного) оружия.

Для аналит. определения Д. применяют масс-спектрометрич., спектральные, хроматографич., а также денсиметрические (путем измерения плотности) методы изотопного анализа.

Получение. Д. выделяют гл. обр. из тяжелой воды, напр. электролизом, р-цией с металлами. Д. получают также низкотемпературной ректификацией из электролитич. водорода или азотоводородной смеси для синтеза NH_3 (водород к-рой содержит 250–300 м. д. HD). Исходный водород или азотоводородную смесь после тщательной очистки от примесей (O_2 до 10^{-9} мольных долей, остальные газы – до 10^{-7}–10^{-8} мольных долей) сжижают и двухступенчатой ректификацией при 22–24 К выделяют конц. HD. Последний в присут. катализатора превращается в смесь $H_2 + D_2 + HD$, из к-рой низкотемпературной ректификацией получают 99,8%-ный D_2. Сжиганием с воздухом или O_2 последний переводят в тяжелую воду.

Применение. Д. (в виде D_2O) – замедлитель нейтронов в ядерных реакторах. Дейтроны, обычно получаемые путем ионизации атомов Д., используются в качестве бомбардирующих частиц в ядерных р-циях, в частности для получения быстрых нейтронов. Д. применяется также как изотопный индикатор в научных исследованиях в химии, биологии, физиологии, агрохимии и др. (в т. ч. в опытах с живыми организмами и при диагностич. исследованиях человека). Соед. Д. используются также при спектроскопич. исследованиях. Изделия из монокристаллов на основе KD_2PO_4 применяются для создания систем управления и преобразования лазерного излучения. Д. – ядерное топливо для энергетики будущего, основанной на управляемом термоядерном синтезе. В первых энергетич. реакторах такого типа предполагается осуществить р-цию $D + T \rightleftarrows He + n +$ + 17,6 МэВ.

Д. открыт Г. Юри с сотрудниками в 1932.

Лит Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения, М., 1961, Тупицын И Ф, Тяжелые изотопы водорода, дейтерий и тритий, М., 1961, Андреев Б М, Зельвенский Я Д, Катальников С Г, Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике, М., 1987 *Я Д Зельвенский*

ДЕЙТЕРИРОВАНИЕ, введение атома дейтерия в молекулу орг. соединения. Наиб. известно гетеролитич. замещение атома водорода, катализируемое основаниями (изотопный обмен водорода, дейтерообмен):

$$RH \xrightarrow{B^-} [R^- \cdots \cdot HB] \underset{-HB}{\overset{DB}{\rightarrow}} [R^- \cdots\cdot DB] \xrightarrow[-B^-]{} RD$$

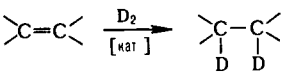
B = OD, OR и др. Легкость замещения возрастает с увеличением кислотности в-ва и основности катализатора B^-.

В средах с высокой кислотностью возможен непосредственный электроф. обмен. Так, обмен атома Н в ароматич. углеводородах обычно протекает в среде неорг. к-т; в алифатич. – только в среде т наз. сверхкислот, напр. в HSO_3F–SbF_5:

$$RH \xrightarrow{D^+} RHD^+ \xrightarrow[-H^+]{} RD$$

Известно также замещение атома водорода, катализируемое переходными металлами и их соед., напр. солями Cr (III), оксидами Mg и Al, K_2PtCl_4. В качестве донора дейтерия обычно используют D_2, D_2O или дейтерированные орг. соед., напр. $(CD_3)_2SO$.

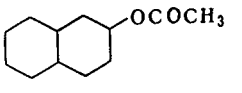
Д. орг. соед. может также осуществляться при: а) дейтеролизе связи элемент – металл под действием к-т: R–M + + DX → RD + MX; б) нуклеоф. замещении атома галогена или тозильной группы под действием доноров дейтерид-иона, напр.: $RX + LiAlD_4 \rightarrow RD + LiAlD_3X$; в) радикальном замещении атома галогена под действием триалкилдейтеростаннанов: $RX + (C_4H_9)_3SnD \xrightarrow{h\nu} RD + (C_4H_9)_3SnX$; г) присоединении дейтеросодержащих агентов к кратным связям C=C, C≡C, C=O и др. Наиб. известно присоединение D по связи C=C [кат. – Pd на угле или комплексы металлов типа *трис*-(трифенилфосфин)родийхлорида]:



Д. широко применяют для получения дейтеросодержащих соед., введения дейтериевой метки при изучении строения соед. спектральными методами, а также при исследовании механизмов р-ций.

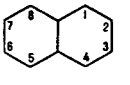
Лит Мэррей А, Уильямс Д Л, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, пер с англ, М, 1961, Мищенко Г Л, Вацуро К В, Синтетические методы органической химии, М, 1982 *А Н Кашин*

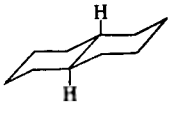
β-ДЕКАЛИЛАЦЕТА́Т (декагидро-β-нафтилацетат), мол. м. 196,29, бесцв. жидкость, обладающая цветочным запахом с фруктовым оттенком; т. кип. 200 °С, 120 °С/6,5 мм рт. ст.; d_4^{25} 1,005–1,015; n_D^{25} 1,475–1,482; раств. в этаноле, не раств. в воде. Получают гидрированием β-нафтола и послед. взаимод. β-декалола с CH_3COOH в присут. H_2SO_4. Товарный β-Д. – смесь четырех стереоизомеров, несколько различающихся по оттенку запаха. Применяют β-Д. как душистое в-во в парфюмерии и для ароматизации мыла.



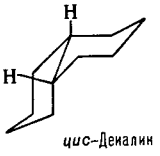
Т. всп. 119 °С, т. воспл. 133 °С, т. самовоспл. 257 °С, КПВ 0,97–4,72%, температурные пределы воспламенения 110–146 °С. *Л А Хейфиц*

ДЕКАЛИ́Н (бицикло[4.4.0]декан, декагидронафталин), мол. м. 138,252, бесцв. жидкость со слабым бензиновым запахом. Существует в виде *цис*- и *транс*-изомеров (см. табл.), различающихся взаимным расположением циклов в пространстве: в первом циклы сближены, во втором удалены друг от друга. Каждый из изомеров может принимать неск. конформаций; энергетически наиб. выгодные («кресло – кресло») приведены ниже:





транс-Декалин



цис-Декалин

Более стабилен *транс*-изомер. Д. хорошо раств. в эфире и хлороформе, ограниченно – в метаноле и этаноле, плохо – в уксусной к-те, не раств. в воде.

В присут. $AlCl_3$ при 100 °С Д. вначале изомеризуется в метилгидриндан, а затем разлагается. При окислении кислородом воздуха (~120 °С) образуется 9-декалилгидропероксид, при каталитич. окислении (кат. – V_2O_5 или MoO_3) – фталевый ангидрид и продукты более глубокого окисления, при хлорировании на свету – 2-хлордекалин, при нитровании HNO_3 – 9-нитродекалин, при каталитич. дегидрировании – нафталин.

Скелет молекулы Д. – структурный фрагмент бициклич. сесквитерпенов (кадинен, селинен), сантонина и др. важных прир. в-в. Д. и его гомологи содержатся в нефти. Д. – побочный продукт (2–5% по массе) в произ-ве тетралина каталитич. гидрированием нафталина. В пром-сти его получают гидрированием нафталина водородом при 100–400 °С (кат. – чаще всего Ni, реже Pt или MoS_3). Техн. Д. содержит 40% *транс*-изомера и 60% *цис*-изомера.

Д. используют для обезжиривания разл. материалов, как добавку к автомобильному топливу, нетоксичный р-ритель лакокрасочных материалов, жиров, восков и полимеров,

СВОЙСТВА ИЗОМЕРОВ ДЕКАЛИНА

Показатель	*транс*-Декалин	*цис*-Декалин
Т пл., °С	−31,50	−43,20
Т кип., °С	187,237	195,774
d_4^{20}	0,8697	0,8967
n_D^{20}	1,46932	1,48098
η, Па·с	$1,956\cdot10^{-3}$	$2,901\cdot10^{-3}$
$t_{крит}$, °С	408,5	419
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	48,4	50,5
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−182,3	168,9
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	−6277,26	−6286,04
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	374,6	377,7

экстрагент, р-ритель и стабилизатор кремов для обуви и восков для пола; заменитель живицы.

Т. всп. 58 °С (закрытый прибор), т. самовоспл. 250 °С, КПВ 0,7–4,9%.

Лит.: Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 2, Л., 1978. *Г. В. Дроздов.*

ДЕКА́Н $CH_3(CH_2)_8CH_3$, мол. м. 142,284, бесцв. жидкость с бензиновым запахом; т-ра замерзания −29,661 °С, т. кип. 174,123 °С; d_4^{20} 0,730; n_D^{20} 1,41189; η 0,907 кПа·с (20 °С); γ 23,89 кН/м (20 °С); $t_{крит}$ 344,4 °С, $p_{крит}$ 2,036 МПа; C_p 1,658 кДж/(кг·К) при 300 К; коэф. теплопроводности 0,1351 Вт/(м·К) (20 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 39,748 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −44350,4 кДж/кг (25 °С); раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде.

Д. – типичный насыщенный углеводород. Содержится в нефти. В пром-сти его выделяют из бензиновых и керосиновых фракций нефти с помощью молекулярных сит (диаметр пор $5\cdot10^{-4}$ мкм). Входит в состав дизельного топлива (цетановое число 76,9); в смеси парафинов C_9-C_{16} используется в произ-ве α-олефинов для биоразлагающихся моющих ср-в.

Т. всп. 47 °С, т. самовоспл. 208 °С, КПВ 0,6–5,5%. ПДК 300 мг/м³.

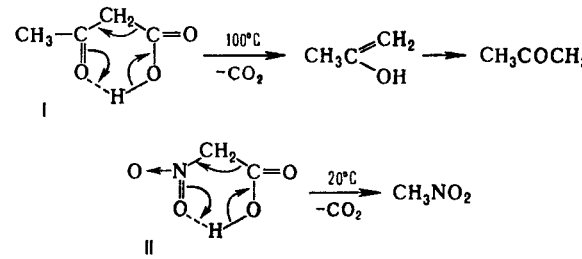
Лит.: Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 1 – 2, М., 1978; Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds, v. 1–7, Texas, 1975. *Г. В. Дроздов.*

ДЕКАНА́ЛЬ (дециловый альдегид, каприновый альдегид) $CH_3(CH_2)_8CHO$, мол. м. 156,27, бесцв. слегка маслянистая жидкость с сильным проникающим запахом (при большом разбавлении приобретает освежающий цитрусовый запах с оттенком розы); т. пл. 18°С, т. кип. 208–209 °С; d_4^{20} 0,830; n_D^{20} 1,4287; давл. насыщ. пара 1,33 Па; раств. в этаноле, плохо – в воде. Содержится во мн. эфирных маслах. Пром. способы получения: дегидрирование 1-деканола, содержащегося во фракции $C_{10}-C_{12}$ синтетич. жирных спиртов; селективное гидрирование децилового альдегида, входящего в состав эфирных масел, к-рое выделяют из зеленых частей и цветов кориандра. Д. и его ацетали – душистые в-ва в парфюмерии и пищ. пром-сти. Т. всп. 86 °С, т. воспл. 89 °С, т. самовоспл. 202 °С, КПВ 1,1–1,4%, температурные пределы взрываемости 87–91 °С. *Л. А. Хейфиц.*

1-ДЕКАНО́Л (дециловый спирт) $CH_3(CH_2)_8CH_2OH$, мол. м. 158,29, бесцв. жидкость с цветочным запахом; т. пл. 7 °С, т. кип. 231 °С, 120 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8297; n_D^{20} 1,4372; давл. пара 3,2 Па; пороговая концентрация запаха $4,07\times10^{-8}$ г/л; раств. в этаноле, не раств. в воде. Содержится в нек-рых эфирных маслах. Пром. способы получения: выделение из фракции $C_{10}-C_{12}$ синтетич. жирных спиртов; каталитич. гидрирование эфиров каприновой к-ты или децилового альдегида, содержащегося в эфирном масле, к-рое выделяют из зеленых частей и цветов кориандра. Д. и его сложные эфиры – душистые в-ва в парфюмерии и пищ. пром-сти; используется также для получения деканаля и моющих средств. Т. всп. 82 °С, т. воспл. 114 °С, т. самовоспл. 232 °С, температурные пределы воспламенения 74–142 °С. *Л. А. Хейфиц.*

ДЕКАНТА́ЦИЯ, см. *Осаждение.*

ДЕКАРБОКСИЛИ́РОВАНИЕ, элиминирование CO_2 из карбоксильной группы карбоновых к-т или карбоксилатной группы их солей. Осуществляют обычно нагреванием в присут. к-т или оснований. Д. монокарбоновых насыщенных к-т протекает, как правило, в жестких условиях. Так, прокаливание ацетата Na с избытком натронной извести приводит к отщеплению CO_2 и образованию метана: $CH_3COONa + NaOH \xrightarrow{400\,^\circ C} CH_4 + Na_2CO_3$. Д. облегчается для к-т, содержащих в α-положении электроотрицательные группы. Легкое Д. ацетоуксусной (ф-ла I) и нитроуксусной к-т (II) обусловлено возникновением циклич. переходного состояния:



I

II

Д. гомологов нитроуксусной к-ты – препаративный метод получения нитроалканов.

Наиб. легко осуществляется Д. к-т, карбоксильная группа к-рых непосредственно связана с др. электроф. группами. Напр., нагревание пировиноградной к-ты с конц. H_2SO_4 легко приводит к ацетальдегиду:

$$CH_3C(O)COOH \xrightarrow{150\,^\circ C} CH_3CHO + CO_2$$

При Д. щавелевой к-ты в тех же условиях кроме CO_2 образуются H_2O и CO.

Д. облегчается также, если карбоксильная группа связана с ненасыщенным атомом С; так, Д. монокалиевой соли ацетилендикарбоновой к-ты – удобный метод синтеза пропиоловой к-ты:

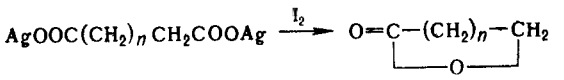
$$HOOCC{\equiv}COOK \xrightarrow{\sim150\,^\circ C} HC{\equiv}CCOOK \xrightarrow{H^+} HC{\equiv}CCOOH$$

Д. ацетиленкарбоновой к-ты осуществляют при комнатной т-ре в присут. солей Cu: $HC{\equiv}CCOOH \xrightarrow[CH_3CN]{CuCl_2} HC{\equiv}CH + CO_2$.

Ароматич. к-ты декарбоксилируются, как правило, в жестких условиях, напр. при нагр. в хинолине в присут. металлич. порошков. Таким методом в присут. Cu получают фуран из пирослизевой к-ты. Д. ароматич. к-т облегчается при наличии электроф. заместителей, напр. тринитробензойная к-та декарбоксилируется при нагр. до 40–45 °С.

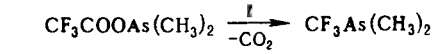
Д. паров карбоновых к-т над нагретыми катализаторами (карбонаты Ca и Ba, Al_2O_3 и др.) – один из методов синтеза кетонов: $2RCOOH \rightarrow RCOR + H_2O + CO_2$. При Д. смеси двух к-т образуется смесь несимметричного и симметричного кетонов. Д. натриевых солей карбоновых к-т при электролизе их конц. водных р-ров (см. *Кольбе реакции*) – важный метод получения алканов.

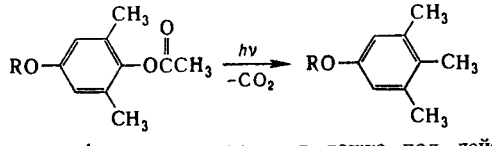
К р-циям Д., имеющим препаративное значение, относится галогендекарбоксилирование – замещение карбоксильной группы в молекуле на галоген. Р-ция протекает под действием LiCl (или N-бромсукцинимида) и тетраацетата Pb на карбоновые к-ты, а также своб. галогенов (Cl_2, Br_2, I_2) на соли карбоновых к-т, напр.: $RCOOM \xrightarrow{Br_2} RHal$ (M = Ag, K, Hg, Tl). Серебряные соли дикарбоновых к-т под действием I_2 легко превращаются в лактоны:



Важную роль играет также окислит. Д. – элиминирование CO_2 из карбоновых к-т, сопровождающееся окислением. В зависимости от применяемого окислителя такое Д. приводит к алкенам, сложным эфирам и др. продуктам. Так, при Д. фенилуксусной к-ты в присут. пиридин-N-оксида образуется бензальдегид:

Подобно Д. солей карбоновых к-т происходит Д. элементоорг. производных и сложных эфиров, напр.:





Д. сложных эфиров осуществляют также под действием оснований (алкоголятов, аминов и др.) в спиртовом (водном) р-ре или хлоридов Li и Na в ДМСО.

Большое значение в разнообразных процессах обмена в-в имеет ферментативное Д. Существует два типа подобных р-ций: простое Д. (обратимая р-ция) и окислительное Д., в к-ром происходит сначала Д., а затем дегидрирование субстрата. По последнему типу в организме животных и растений осуществляется ферментативное Д. пировиноградной и α-кетоглутаровой к-т – промежуточных продуктов распада углеводов, жиров и белков (см. *Трикарбоновых кислот цикл*). Широко распространено также ферментативное Д. аминокислот у бактерий и животных.

Лит., Мищенко Г. Л., Вацуро К. В., Синтетические методы органической химии, М., 1982.
А. Б. Пономарев.

ДЕКОРАТИ́ВНЫЕ БУМА́ЖНО-СЛОИ́СТЫЕ КОМПОЗИ́ТЫ, материалы, декоративный слой к-рых образует пигментированная бумага из отбеленной целлюлозы, пропитанная амино-формальд. смолой. Композиты получают гл. обр. совместным прессованием декоративного слоя и основы: 1–20 слоев крафт-бумаги, пропитанной феноло-формальд. смолой (такой композит наз. декоративным бумажно-слоистым пластиком), древесноволокнистой или древесностружечной плиты, фанеры. Процесс осуществляют в многоэтажных прессах (см. табл.) или на др. оборудовании.

Вид композита	Режим прессования		Толщина композита, мм
	т-ра, °С	давление, МПа	
Бумажно-слоистый пластик	130–150	8–11	0,4–8,0
Древесноволокнистая плита	140–160	3–5	4–10
Древесностружечная плита	150–170	1,5–2,2	8–22

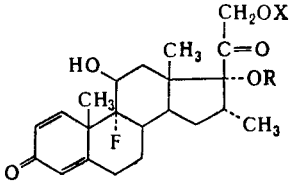
Между плитами пресса и декоративным слоем прокладывают листы из нержавеющей стали с чистотой пов-сти не ниже 10-го класса. Используя листы с разл. гравировкой, а также спец. технол. приемы, получают декоративную повсть разл. фактуры – глянцевую, матовую, тисненую, со структурой пор древесины и др.

Декоративный бумажно-слоистый пластик (плотн. 1400 кг/м^3, $\sigma_{изг} \geqslant 125$ МПа) применяют для отделки салонов судов, вагонов, автомобилей, самолетов, изготовления или отделки кабин лифтов, дверей и др., в произ-ве кухонной. лаб., торговой, школьной мебели. При необходимости получения пластика с пониж. горючестью в пропиточный состав или в крафт-бумагу при ее произ-ве вводят антипирены. Пластик, состоящий из небольшого числа слоев (до 3), м.б. изготовлен непрерывным прессованием в виде ленты толщиной 0,3–0,8 мм; для пропитки в этом случае используют также полиэфирные смолы.

Декоративные древесноволокнистые плиты, уступающие по внеш. виду и прочности композитам на основе бумаги, применяют гл. обр. для отделки вертикальных пов-стей, напр. мебели. Декоративные древесностружечные плиты используют в произ-ве мебели и строит. элементов (см. также *Древесные плиты*, *Древесина слоистая клееная*).

Лит., Лащавер М. С., Ребрин С. П., Отделка древесноволокнистых плит синтетическими материалами, М., 1970; Мирошниченко С. Н., Отделка древесных плит и фанеры, М., 1976; Плоткин Л. Г., Шалун Г. Б., Декоративные бумажно-слоистые пластики, 2 изд., М., 1978; Берелин А. В., Фурин А. И., Облицовочные материалы в производстве мебели, М., 1981; Бёме П., Промышленная отделка поверхностей плитных материалов из древесины, пер. с нем., М., 1984.
Л. Г. Плоткин.

ДЕКСАМЕТАЗО́Н (11β, 17α, 21-тригидрокси-16α-метил-9α-фторпрегна-1,4-диен-3,20-дион; в ф-ле X = R = H), мол. м.

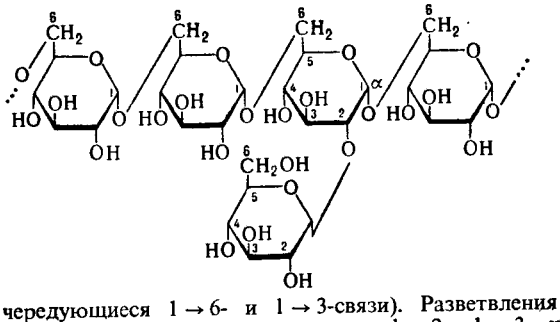


392,47, бесцв. кристаллы; т. пл. 253 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{20}$ 80° (1%-ный р-р в диоксане); не раств. в воде, раств. в этаноле и $CHCl_3$. Получают Д. многостадийным синтезом из диосгенина и соласодина, выделяемых из растений семейств Dioscorea и Solanum соотв. Д. – кортикостероид противовоспалит. и антиаллергич. действия, в 25 раз активнее гидрокортизона. Применяется при коллагенозах (ревматич. артрит, красная волчанка и т. п.), бронхиальной астме, воспалит. и аллергич. заболеваниях глаз и т. д.

Синтезированы эфиры Д., к-рые по фармакологич. действию аналогичны Д. Динатрийфосфат Д. [в ф-ле R = H, X = P(O)(ONa)$_2$] – т. наз. растворимая форма Д. – бесцв. кристаллы; раств. в воде. Гигроскопичен. Применяется при острой адреиокортикоидной недостаточности, шоке, тяжелых аллергич. р-циях и т. п., а также в виде глазных капель при офтальмогерпесе, дистрофиях роговицы и др.

17-Валерат Д. (в ф-ле X = H, R = COC_4H_9) – бесцв. кристаллы; т. пл. 181–183 °С; не раств. в воде, хорошо раств. в ацетоне, $CHCl_3$ и этаноле. Этот эфир активнее Д. при местном применении (в виде мазей). *Г. С. Гришенко.*

ДЕКСТРА́НЫ ($C_6H_{10}O_5$)$_n$, группа бактериальных полисахаридов, состоящих из остатков α-D-глюкопиранозы. Молекулы Д. – разветвленные цепи (см. ф-лу), линейная часть к-рых содержит гл. обр. 1 → 6-связи и небольшое кол-во 1 → 3-связей (в нек-рых редко встречающихся Д. обнаруже-



ны чередующиеся 1 → 6- и 1 → 3-связи). Разветвления в молекуле Д. образуются с помощью 1 → 2-, 1 → 3- или 1 → 4-связей. В индивидуальном Д. обычно имеются один или два типа связей ветвления. Боковые ветви молекулы состоят обычно из одиого или двух остатков глюкозы, реже встречаются более длинные боковые цепи.

Мол. м. Д. 10^7–10^8: $[\alpha]_D^{25}$ индивидуальных Д. варьирует от + 208 до + 233° (формамид) и от + 203 до + 232° (1 н р-р KOH). Св-ва полисахарида зависят от его структуры и мол. массы. Известны Д., к-рые хорошо раств. в воде, формамиде, ДМФА и ДМСО, нек-рые раств. только в р-рах щелочи. В ИК спектре Д. дают полосы поглощения в области 917, 840 и 768 $см^{-1}$, характерные для 1 → 6-гликозидных связей.

Д. продуцируются разными видами бактерий семейства стрептококковых Streptococcaceae. Наиб. изучены Д., продуцируемые видами Leuconostoc mesenteroides и Leuconostoc dextranicum. Биосинтез Д. осуществляется путем расщепления сахарозы с послед. переносом остатка глюкозы на акцептор, к-рым м. б. сахароза или растущая цепь Д. Р-ция катализируется ферментом декстрансахаразой. Осуществлен синтез простейшего линейного α-1 → 6-глюкана полимеризацией 1,6-ангидро-2,3,4-три-О-бензил-α-D-глюкопиранозы в присут. кислых катализаторов с послед. удалением защитных групп.

В пром-сти Д. получают выращиванием бактерий-продуцентов на среде, содержащей сахарозу, с послед. осаждением Д. орг. р-рителем. Д. с заданными св-вами м. б. получены с помощью очищенных препаратов декстрансахаразы. Количеств. определение Д. осуществляют по глюкозе, образующейся при его гидролизе.

Частично гидролизованные, т.н. клинические, Д. с мол. м. 30–80 тыс. (содержат не менее 95% 1 → 6-связей) используют для приготовления плазмозаменителей противошокового и гемодинамич. действия. Д., сшитые поперечными связями эпихлоргидрином (т. н. сефадексы), и их производные – сорбенты в гель-хроматографии, ионообменной и гидрофобной хроматографии и электрофорезе.

Лит Преображенская М Е, Декстраны и декстраназы Успехи биологической химии, т 16, М, 1975, с 214–35, Dextran bibliography, ed by A. Jeanes, Wash, 1978, Walker G J, «Internat. Rev of Biochem», Biochemistry of Carbohydrate, v 16, Balt., 1978, p 75–126. *М Е Преображенская*

ДЕКСТРИ́НЫ $(C_6H_{10}O_5)_n$, продукты частичного расщепления крахмала или гликогена, образующиеся при их термич. и кислотной обработке или ферментативном гидролизе. Термолиз и кислотный гидролиз приводят к более или менее случайной деполимеризации полисахаридов с образованием широкого набора соединений. Экзоферменты, напр. β-амилаза, расщепляют разветвленные молекулы полисахаридов, начиная с невосстанавливающих концов цепей, только до первого разветвления. Поэтому продукты р-ции (т. н. предельные β-Д.) представляют собой полисахариды. Напротив, эндоферменты (α-амилаза) предпочтительно расщепляют α-1 → 4-связи в высокомол. фрагментах крахмала и гликогена и дают кроме мальтозы и мальтотриозы α-декстрины – сравнительно низкомол. линейные или разветвленные олигосахариды, содержащие наряду со связями α-1 → 4 одну-две связи α-1 → 6 между остатками глюкозы. Амилаза из Bacillus macerans превращает крахмал в циклич. олигосахариды из 6, 7 и 8 остатков D-глюкопиранозы, связанных α-1 → 4-связями, к-рые наз. соотв. α-, β- и γ-циклодекстринами или декстринами Шардингера.

Св-ва Д. определяются в первую очередь их мол. массой; для контроля за расщеплением крахмала удобно использовать р-цию с иодом. Для линейных Д. голубое окрашивание с иодом наблюдается при степени полимеризации *n* более 47, сине-фиолетовое при 39–46, красно-фиолетовое при 30–38, красное при 25–29, коричневое при 21–24. При $n < 20$ окрашенный комплекс не образуется; в этом случае степень гидролиза определяют по восстанавливающей способности гидролизата.

Д. применяют при отделке и крашении тканей, как клеющее в-во в полиграфич. пром-сти, β-циклодекстрины благодаря их склонности к комплексообразованию с разнообразными орг. соед. – при изготовлении лек. препаратов.

Лит Химия и технология крахмала, пер с англ, М, 1975 *А И Усов*

ДЕЛЕ́НИЕ Я́ДЕР, см. *Ядерные реакции.*

ДЕЛЕПИ́НА РЕА́КЦИЯ, синтез первичных аминов из четвертичных солей аммония, получаемых взаимод. гексаметилентетрамина с алкил- или бензилгалогенидами:

$$RCH_2X + C_6H_{12}N_4 \rightarrow [RCH_2N_4C_6H_{12}]^+ X^- \xrightarrow{HCl,H_2O}$$

$$\longrightarrow RCH_2NH_2 \cdot HX + CH_2O + NH_4Cl$$

R = Alk, Ph; X = Cl, Br, I

Процесс проводят в водном или спиртовом р-ре. В последнем случае в качестве одного из продуктов р-ции образуется ацеталь формамида. Алкил- и бензилиодиды реагируют значительно легче, чем соответствующие хлориды или бромиды, поэтому последние обычно предварительно превращают в среде 96%-ного этанола в иодиды, добавляя эквимолярные кол-ва NaI (р-ция Финкельштайна). Применение в качестве аминирующего агента гексаметилентетрамина позволяет исключить образование в качестве побочных продуктов вторичных и третичных аминов.

В р-цию, подобную Д.р., вступают также дигалогениды, галогенопроизводные кетонов и гетероциклич. соединений и др.

Р-ция открыта М. Делепином в 1895. *В Н Кирин*

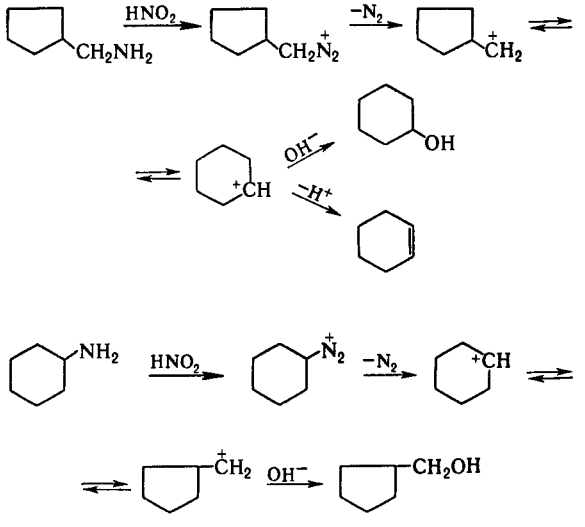
ДЕМЕТАЛЛИЗА́ЦИЯ нефтяного сырья, удаление из остаточных продуктов дистилляции нефти (мазута, гудрона) и тяжелых нефтей металлоорг. соед. с выделением металлич. примесей (преим. V и Ni, а также Mg, Fe, Co, Cu и др.). При Д. обычно происходит также выделение смолисто-асфальтеновых в-в, частично серо- и азотсодержащих соединений. Цель Д. – углубление очистки сырья, увеличение срока службы катализаторов, повышение эффективности процессов нефтепереработки, улучшение качества товарных продуктов. Наиб. распространены след. методы Д.: *деасфальтизация* – обработка сырья орг. р-рителями (напр, при обработке гудрона западносибирской нефти легкой бензиновой фракцией или бутаном степень удаления металлов соотв. составляет 44 и 77% по массе); гидродеметаллизация – гидрогенизац. переработка нефтяных остатков; термоконтактная Д. – термич. обработка сырья с осаждением металлов на пов-сти контакта фаз.

При очистке от S деасфальтизатов и нефтяных остатков (см. *Гидрообессеривание*) используют спец. стадию – гидродеметаллизацию, к-рая заключается в обработке сырья водородом в присут. катализатора при т-ре 370–440 °С, давлении до 20 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5–2,0 $ч^{-1}$, соотношении водородсодержащий газ : сырье (800–1200) : 1. Катализаторы: алюмокобальтмолибденовые или алюмоникельмолибденовые на широкопористых носителях (бокситы, γ-Al_2O_3), промотированные сульфидами либо оксидами Mo, Ni и Co; дешевые адсорбенты или др. катализаторы (напр., оксиды Fe и Si, марганцевые конкреции), обладающие большой сорбционной емкостью по отношению к металлам. При содержании в сырье 150–200 г/т металлов процесс проводят в стационарном слое катализатора, к-рый размещен в верх. части реактора гидрообессеривания либо в расположенном перед ним спец. реакторе Д. При наличии в сырье 200–300 г/т металлов и более гидродеметаллизацию осуществляют в движущемся или кипящем слое катализатора в одном или неск. реакторах.

Термоконтактную Д. проводят в установке каталитич. крекинга, снабженной лифт-реактором с кипящим слоем адсорбента, имеющего низкую каталитич. активность, и регенератором. Нефтяные остатки, диспергируемые водяным паром, в течение неск. секунд при т-ре до 600 °С контактируют в реакторе с адсорбентом. В результате одновременно с декарбонизацией сырья и разложением асфальтенов и смол на пов-сти адсорбента отлагаются металлич. примеси и кокс, удаляемый в регенераторе. Энергия газов, образующихся при выжигании кокса, используется для выработки пара и (или) электроэнергии. Процесс позволяет удалять из исходного сырья 95% металлов, практически полностью смолисто-асфальтеновые в-ва, а также 35–50% серо- и азотсодержащих соед.

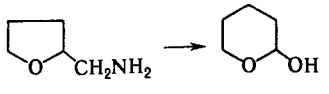
Лит Суханов В П, Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд, М, 1979, Гидропереработка остаточных видов сырья, М, 1984 *Ю К Вайль*

ДЕМЬЯ́НОВА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, расширение или сужение алициклов на один атом углерода при дезаминировании первичных аминов азотистой к-той. Расширение изучено для 3–8-членных циклов, сужение – для 4- и 6-членных, напр.:



Механизм р-ции включает образование карбениевых ионов.

Подобно Д. п. осуществляется р-ция HNO_2 с нек-рыми 5-членными азот-, кислород- или серосодержащими гетероциклич. аминами, напр.:

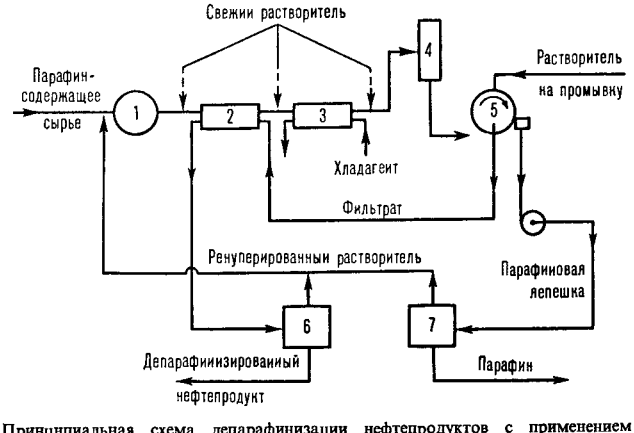


Д. п. родственна *Тиффено реакции*, в к-рой под действием HNO_2 происходит превращение 1-аминометилциклоалкан-1-олов с расширением цикла.

Д. п. применяется гл. обр. в синтезе полициклич. соединений. Открыта перегруппировка Н. Я. Демьяновым в 1903.

Лит Смит П А, Боер Д Р, в кн Органические реакции, пер с англ, сб 11, М, 1965, с 167-98. *Н. В. Лукашов.*

ДЕПАРАФИНИЗА́ЦИЯ, извлечение из нефтепродуктов (дизельных топлив, смазочных масел и др.) высокоплавких высших (начиная с C_{10}) алифатич. углеводородов. В результате Д. улучшаются эксплуатац. св-ва нефтепродуктов (понижается т-ра застывания).



Принципиальная схема депарафинизации нефтепродуктов с применением р-рителей 1 – нагреватель сырья, 2 – регенеративный теплообменник; 3 – холодильник, 4 – промежуточный сборник; 5 – барабанный фильтр с поддоном, 6, 7 – аппараты для отгонки р-рителя соотв. из фильтрата и парафиновой лепешки

Д. вязких продуктов осуществляют с помощью легкокипящих р-рителей, плохо растворяющих парафины и хорошо – остальные компоненты исходных нефтепродуктов. Р-рителями обычно служат смеси метилэтилкетона или ацетона с толуолом (иногда с бензолом), дихлорэтана с хлористым метиленом, высшие кетоны, жидкий пропан. Принципиальная технол. схема включает (см. рис.): разбавление нефтепродукта; охлаждение смеси (посредством сжиженных аммиака, пропана или этана); фильтрование образовавшейся суспензии на барабанных фильтрах с получением фильтрата – р-ра депарафинизированного продукта и парафиновой лепешки, содержащей р-ритель. Последний удаляют отгонкой и направляют для повторного использования. Объемное соотношение р-ритель : сырье может составлять от 2 до 5 в зависимости от характера и вязкости нефтепродукта.

При Д. маловязких топлив и масел последние смешивают с водным или спиртовым р-ром карбамида, к-рый образует с нормальными парафинами комплексы – клатраты (т. наз. карбамидная Д.). К смеси для снижения вязкости среды и улучшения массообмена добавляют р-ритель (изооктан, бензин, хлористый метилен), а для ускорения комплексообразования – активаторы (низший алифатич. спирт, кетон, хлорорг. соединение и т. п.). Клатрат отделяют отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием и др.

Микробиол. Д. нефтяных топлив заключается в избират. окислении нек-рыми микроорганизмами парафинов нормального строения. Процесс осуществляется в водной среде при перемешивании воздухом. Депарафинизированный продукт отделяют фильтрованием или отстаиванием.

Каталитич. Д. проводят для снижения т-ры застывания нефтепродуктов. Процесс состоит в их обработке водородом в присут. спец. катализатора при т-ре 360–420 °С, давлении 4–8 МПа и объемной скорости подачи сырья 0,5–4 $ч^{-1}$.

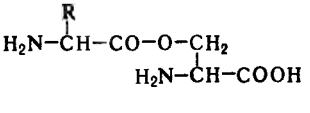
Полученные в результате Д. парафины и церезины после очистки служат ценным сырьем в нефтехим. и др. отраслях пром-сти.

Лит · Технология переработки нефти и газа, ч 3, 6 изд, М., 1978, с 151–235 *Б В Грязнов*

ДЕПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ, см. *Деструкция полимеров.*

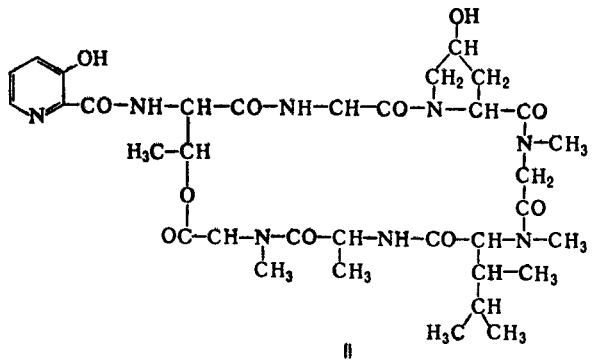
ДЕПСИПЕПТИ́ДЫ, пептиды, содержащие в молекуле наряду с амидными одну или неск. сложноэфирных групп. Общая особенность большинства прир. Д. – наличие в их молекулах гетерокомпонент – фрагментов, не являющихся остатками α-аминокислот. Хим. и физ. св-ва Д. сходны со св-вами др. *пептидов*. Д. хорошо раств. в эфире, $CHCl_3$, диоксане, CH_3CN, плохо – в воде. Прир. Д. вырабатываются гл. обр. бактериями и обладают антибиотич. активностью. Их классификация основана на наименовании продуцента, а не на хим. природе.

Циклич. Д., содержащие в качестве гетерокомпоненты остатки гидроксиаминокислот, меркаптоаминокислот или гетероциклич. карбоновых к-т, наз. пептидолактонами. К ним относят, напр., S-пептиды цистеина, О-пептиды треонина и серина (ф-ла I), антибиотики *актиномицины*, этамицин (II), микамицины А и В и др. (см. *Макролиды, Пептидные антибиотики*). Их гетерокомпоненты – хромофорсодержащие карбоновые к-ты, напр. 3-гидроксипиколиновая к-та. Д., содержащие в качестве гетерокомпоненты остатки гидроксикислот, наз. пептолидами. К ним относятся антибиотики валиномицин, энниантины А, В и С, анголид (III) и др.

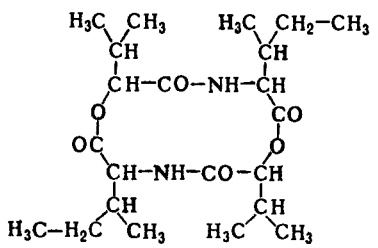


I

Антибиотич. активность циклич. Д. объясняется способностью связывать в р-рах катионы щелочных и щел.-зем. металлов таким образом, что последние оказываются вклю-



II



III

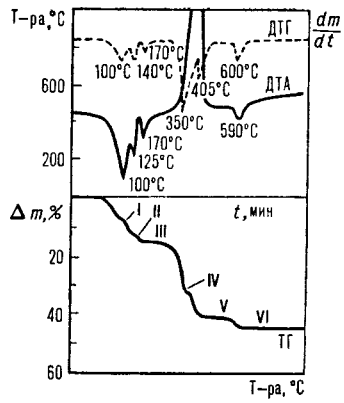
ченными во внутр. полость молекулы и удерживаются там вследствие взаимод. с полярными амидными и сложноэфирными группами. Образующиеся комплексы способны переносить катионы через клеточные мембраны. Это св-во Д. обусловило их широкое применение при изучении ионной проницаемости биол. мембран.

Д. применяют также в аналит. химии – для экстракц. и хроматографич. разделения ионов металлов и солюбилизации труднорастворимых солей; в орг. химии – для воздействия на направление, скорость и стереоспецифичность нуклеоф. р-ций, в технике – для создания высокоселективных катион-чувствительных датчиков и разл. ионообменных материалов.

Лит Химия антибиотиков, 3 изд, М, 1961, Шредер Э, Любке К, Пептиды, пер с англ, т 2, М, 1969, Овчинников Ю А, Иванов В Т, Шкроб А М, Мембраноактивные комплексоны, М, 1974 *П В Костецкий*

ДЕРИВАТОГРАФИЯ (от лат. derivatus – отведенный, отклоненный и греч. gráphō – пишу), комплексный метод исследования хим. и физ.-хим. процессов, происходящих в в-ве в условиях программированного изменения т-ры. Основана на сочетании дифференц. термич. анализа (ДТА) с одним или несколькими физ. или физ.-хим. методами, напр. с термогравиметрией, термомех. анализом (дилатометрия), масс-спектрометрией и эманационным термич. анализом. Во всех случаях наряду с превращениями в в-ве, происходящими с тепловым эффектом, регистрируют изменение массы образца (жидкого или твердого). Это позволяет сразу однозначно определить характер процессов в в-ве, что невозможно сделать по данным только ДТА или др. термич. метода. В частности, показателем фазового превращения служит тепловой эффект, не сопровождающийся изменением массы образца.

Прибор, регистрирующий одновременно термич. и термогравиметрич. изменения, наз. дериватографом. В дериватографе, действие к-рого основано на сочетании ДТА с термогравиметрией, держатель с исследуемым в-вом помещают на термопару, свободно подвешенную на коромысле весов Такая конструкция позволяет записывать сразу 4 зависимости (см, напр., рис.): разности т-р исследуемого образца и эталона, к-рый не претерпевает превращений, от времени t (кривая ДТА), изменения массы Δm от т-ры (термогравиметрич. кривая), скорости изменения массы, т.е. производной dm/dt, от т-ры (дифференц. термогравиметрич. кривая) и т-ры от времени (на рис. не показана; скорость нагрева 10 °С/мин) При этом удается установить последовательность превращений в-ва и определить кол-во и состав промежут продуктов.



Дериватограмма $Gd(OOCCH_3)_3 \times 3H_2O$ ТГ - термогравиметрич кривая, ДТА – кривая дифференциального термич анализа, ДТГ – дифференциальная термогравиметрич кривая
I – $Gd(OOCCH_3)_3\ H_2O$,
II – $Gd(OOCCH_3)_3\ 0{,}5H_2O$,
III – $Gd(OOCCH_3)_3$,
IV – $Gd_2O(CO_3)_2$,
V – $Gd_2O_2CO_3$,
VI – Gd_2O_3

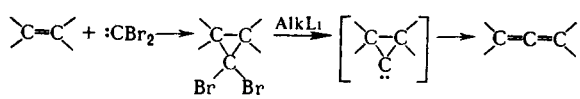
Чувствительность Д. зависит от скорости изменения т-ры, массы исследуемого образца, размеров частиц в нем, формы держателя, от атмосферы, в к-рой находится образец. Дериватографически можно измерять тепловые эффекты с точностью до 0,05–0,1 Дж/моль и изменения массы с точностью до 0,2–0,3% (в дилатометрии – до 0,05–0,1%).

Объектами исследования м б. сплавы, минералы, керамика, древесина, полимерные и др. материалы. Д. широко используют для изучения фазовых превращений, термич. разложения, окисления, горения, внутримол. перегруппировок и др. процессов. По дериватографич. данным можно определять кинетич. параметры дегидратации и диссоциации, изучать механизмы р-ций. Д. позволяет исследовать поведение материалов в разл. атмосфере, определять состав смесей, анализировать примеси в в-ве и т. д.

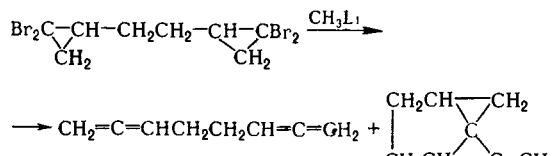
Первый дериватограф сконструирован Ф. Пауликом, Й. Пауликом и Л. Эрдеи в 1954.

Лит Уэндландт У, Термические методы анализа, пер с англ, М, 1978, Shaplygin I S [a o], «J Therm Anal», 1979, v 15, № 2, p 215–23, Paulik J, Paulik F, Comprehensive analytical chemistry, v 12, pt A, Amst.–[a o], 1981
И С Шаплыгин

ДЁРИНГА РЕА́КЦИЯ, синтез алленов действием на углеводороды с двойной связью дигалогенкарбенов с послед. расщеплением образующихся *гем*-дигалогенциклопропанов с помощью натрия, магния или литийалкилов, напр:

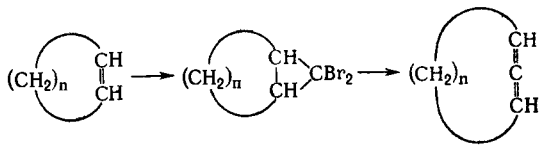


Р-цию осуществляют обычно в эфире при т-ре от – 30 до – 80 °С Дигалогенкарбены генерируют действием на галоформы $CHHaI_3$ (обычно $CHBr_3$) алкоголятов щелочных металлов или щелочей Несопряженные диены легко образуют *гем*-дибромциклопропаны, к-рые расщепляются в моно- или диалленовые углеводороды Р-ция осложняется внутримол циклизацией, напр



Сопряженные диены и винилацетилены, хотя и легко присоединяют дигалогенкарбены, однако алленов не образуют.

В р-цию вступают также ненасыщ алициклич соединения. В этом случае происходит расширение цикла, напр..



Р-ция открыта У. Дёрингом в 1954.

Лит.: Мавров М. А., Кучеров В. Ф., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 21, М., 1970, с. 90–316; Doering W. von E., La Flamme P. M., «Tetrahedron», 1958, v. 2, № 1–2, p. 75–79.

Г. В. Гришина.

ДЕСЕНСИБИЛИЗА́ЦИЯ ФОТОГРАФИ́ЧЕСКИХ МАТЕРИА́ЛОВ, понижение светочувствительности фотографич. галогеносеребряных слоев. Д. ф. м. вызывают неорг. и орг. окислители, к-рые захватывают фотоэлектроны, образующиеся при действии света на AgHal, и тем самым препятствуют возникновению центров скрытого фотографич. изображения. В наиб. степени десенсибилизируют орг. красители, в т. ч. нек-рые спектральные сенсибилизаторы (см. *Сенсибилизация оптическая*). Д. ф. м. усиливается с возрастанием сродства красителя к электрону и увеличением содержания красителя в галогеносеребряном слое. Десенсибилизирующее действие красителей возрастает при наличии в фотографич. слое O_2 и H_2O, что связано с образованием H_2O_2 вместо центров скрытого изображения. Д. ф. м. по механизму захвата электронов возрастает с увеличением времени экспонирования фотографич. слоя и снижается с повышением в нем концентрации ионов Ag^+.

Возможна Д. ф. м. спектральными сенсибилизаторами по др. механизму. Катион-радикалы красителей, образующиеся при окислении их фотовозбужденным AgHal, рекомбинируют с фотоэлектронами, «отвлекая» последние от построения скрытого фотографич. изображения. Десенсибилизация по такому механизму особенно характерна для красителей, адсорбированных на AgHal в агрегированном состоянии. Степень десенсибилизации AgHal в зоне спектрального поглощения сенсибилизирующего красителя, как правило, значительно выше, чем в области собственной спектральной чувствительности AgHal.

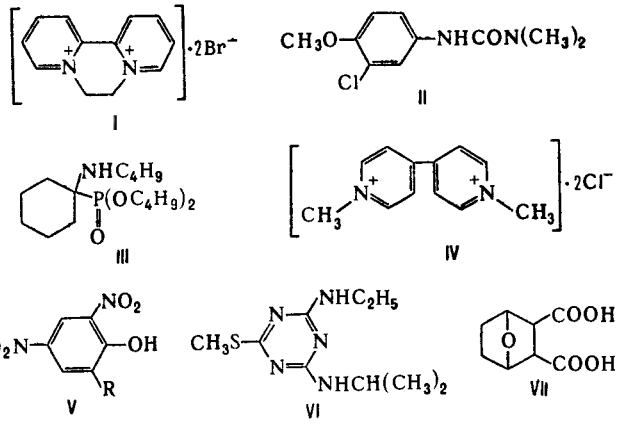
Для облегчения визуального контроля проявления в практике обработки экспонированных фотографич. материалов (гл. обр. спектрально сенсибилизированных – ортохроматич. и панхроматич. слоев) Д. ф. м. осуществляют введением в проявитель или в фотографич. слой перед проявлением водного р-ра десенсибилизирующих красителей, препятствующих образованию при актиничном освещении новых центров скрытого изображения. Наиб. применение нашли красители пинакриптол зеленый (1,3-диамино-5-фенилфеназонийхлорид), вводимый непосредственно в проявляющий р-р (1 : 5000), и пинакриптол желтый [2-(*м*-нитростирил)-6-этокси-N-метилхинолинийметилсульфатометилат], применяемый в виде водного р-ра (1 : 2000) перед проявлением (разрушается Na_2SO_3). Снижение светочувствительности в результате Д. ф. м. позволяет обрабатывать высокочувствит. панхроматич. слои при желтом освещении, а позитивные материалы – при свете электролампы на расстоянии 3 м без защитных светофильтров. Продолжительность проявления десенсибилизир. слоев следует увеличивать приблизительно на 20%.

Лит.: Джеймс Т., Теория фотографического процесса, пер. с англ., Л., 1980; Шапиро Б. И., «Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр.», 1981, т. 26, № 3, с. 208–20.

Б. И. Шапиро.

ДЕСИКА́НТЫ (от лат. desiccans, род. падеж desiccantis – высушивающий), пестициды, применяемые в предуборочный период для высушивания надземных частей растений с целью ускорения созревания и облегчения уборки с.-х. культур (подсолнечника, картофеля, клещевины, хлопчатника, семенников свеклы, клевера, капусты, льна и др.).

В качестве Д. используют обычно быстродействующие гербициды контактного действия, гл. обр. дикват-дибромид (реглон, ф-ла I) и $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В СССР на 1986–90 разрешены также NaSCN (дебос), $Ca(ClO_3)_2$ в смеси с $CaCl_2$, метоксурон (пуривел, II) и буминафос (III). В мировой ассортимент входят, кроме того, паракват-дихлорид (IV), ДНОК (V, $R = CH_3$), диносеб [V, $R = CH(CH_3)C_2H_5$], пентахлорфенол и пентахлорфенолят Na, $H_3AsO_4 \cdot 5\ H_2O$, аметрин (VI), эндотал (VII).



Нормы расхода Д. – от 0,4–0,6 кг/га (дикват-дибромид) до 30 кг/га (хлорат Mg). Наиб. распространенный способ применения – авиаопрыскивание водными р-рами или дисперсиями Д. В зависимости от с.-х. культуры, доз и сроков обработки эти в-ва могут служить также *гербицидами* и *дефолиантами*.

Порядок применения Д. строго регламентирован во избежание опасного загрязнения окружающей среды (см. *Пестициды*).

Лит.: Стонов Л. Д., Дефолианты и десиканты, 2 изд., М., 1973; Ware G. W., Pesticides. Theory and application, S. F., 1982, p. 114–115.

Г. С. Швиндлерман.

ДЕСТРУ́КЦИЯ ПОЛИМЕ́РОВ (от лат. destructio – разрушение), общее назв. процессов, протекающих с разрывом хим. связей в макромолекулах и приводящих к уменьшению степени полимеризации или мол. массы полимера. В зависимости от места разрыва хим. связей различают деструкцию (Д.) в основной и боковых цепях полимера. Д. в основной цепи может протекать по закону случая (равновероятный разрыв хим. связи в любом месте микромолекулы) и как деполимеризация (отщепление мономерных звеньев с концов полимерной цепи). При Д. по закону случая среднечисловая мол. масса связана с числом разрывов цепи N_s соотношением:

$$N_s = 6{,}02 \cdot 10^{26}\left[\frac{1}{(\bar{M}_n)_t} - \frac{1}{(\bar{M}_n)_0}\right],$$

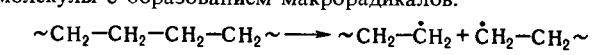
где $(\bar{M}_n)_0$ и $(\bar{M}_n)_t$ – среднечисловые мол. массы соотв. исходного полимера и в момент времени t.

Д. принято классифицировать по внеш. факторам (тепло, ионизирующая радиация, мех. напряжения, свет, O_2, влага и др.), вызывающим ее, на термическую, радиационную, механическую и др. Часто причиной Д. п. является одновременное действие неск. факторов, напр. тепло и O_2 приводят к термоокислит. Д. Нередко всю сумму превращений, происходящих в полимере под действием внеш. факторов, наз. Д.

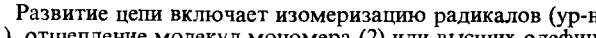
Д. – одна из причин *старения полимеров*. Как правило, она является цепным процессом и включает след. осн. стадии: 1) инициирование (образование активных центров Д.); 2) продолжение, или развитие, цепи (совокупность р-ций с участием активных центров, приводящих к изменению хим. структуры и физ. св-в полимера); 3) обрыв кинетич. цепи (процессы дезактивации активных центров).

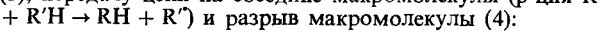
Термическая Д. (под действием высоких т-р в отсутствие O_2 и др. факторов) в зависимости от типа полимера происходит с заметной скоростью выше 230–430 °С. Процесс в большинстве случаев протекает по радикально-цепному механизму. Осн. стадии его можно рассмотреть на

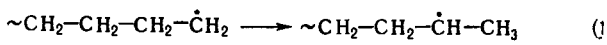
примере полиэтилена. Инициирование (самая медленная стадия) осуществляется в результате термич. распада макромолекулы с образованием макрорадикалов:



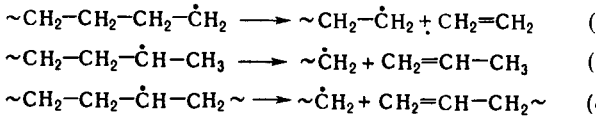
Развитие цепи включает изомеризацию радикалов (ур-ние 1), отщепление молекул мономера (2) или высших олефинов (3), передачу цепи на соседние макромолекулы (р-ция $R^{\cdot} + R'H \rightarrow RH + R'^{\cdot}$) и разрыв макромолекулы (4):







Обрыв цепи происходит при взаимод. двух радикалов:



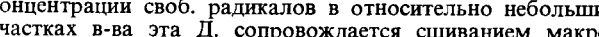
В зависимости от соотношения скоростей отдельных стадий при термич. Д. образуются разл. кол-ва мономера и продуктов с меньшей мол. массой, чем у исходного полимера, а при глубокой Д.–нередко кокс.

Пример сложного процесса, включающего радикальные, ионные и молекулярные р-ции – термодеструкция ПВХ.

Фотохимическая Д. (фотолиз) вызывается светом, поглощаемым хромофорными группами полимера, продуктами термич. или термоокислит. его превращения и (или) примесями. При фотолизе, помимо разрыва хим. связей, происходят сшивание, образование двойных связей и своб. радикалов. Процесс характеризуют квантовым выходом разрывов цепи (числом разрывов на поглощенный квант света), к-рый для разных полимеров лежит в пределах 10^{-4}–10^{-1}.

Радиационная Д. вызывается жесткой ионизирующей радиацией (α-, β- и γ-излучением), ускоренными электронами и ионами. Осн. процесс – отщепление водорода и небольших боковых групп, напр. CH_3, C_2H_5. Из-за высокой концентрации своб. радикалов в относительно небольших участках в-ва эта Д. сопровождается сшиванием макромолекул, в большинстве случаев преобладающим над самой Д.

Механическая Д. (механохим.) протекает при действии на твердые полимеры постоянных (статич.) и переменных мех. нагрузок или при перемешивании расплавов и р-ров полимеров. Первая стадия этой Д.–разрыв полимерной цепи под действием напряжений:



Далее в полимере могут протекать те же процессы, что и при термич. Д. См. также *Механохимия.*

Действие на полимеры хим. в-в приводит к окислительной (O_2) или химической (O_3, вода, к-ты, щелочи, Cl_2 и т. п.) Д. Последнюю подразделяют на озонную, гидролитич. и др.

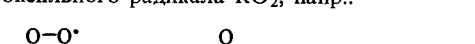
Окислительная (или термоокислительная) Д.–многостадийная цепная р-ция. Осн. стадии: 1. Инициирование (зарождение цепи): $RH + O_2 \rightarrow R^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ (где RH – мономерное звено полимера, напр. ~ CH_2—CH_2 ~).

2. Развитие цепи:

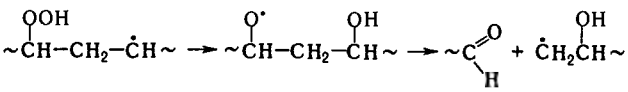
$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot}$

$RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot}$

В ряде случаев при т-рах выше 200 °С процесс осложняется распадом пероксильного радикала $RO_2^{\cdot}$, напр.:

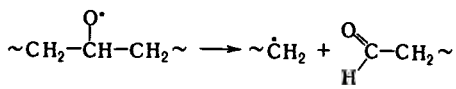


а при умеренных т-рах – вторичными р-циями, напр.:

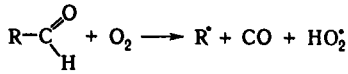


3. Разветвление цепи протекает в результате распада гидропероксидных групп –OOH, напр.:

(где σ – выход своб. радикалов). Параллельно образуются разл. низко- и высокомол. продукты. Радикалы $PO^{\cdot}$ могут распадаться по схеме:



Др. механизм разветвления цепи – окисление альдегидных групп:



4. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации и диспропорционирования радикалов, гл. обр. пероксильных ($2RO_2^{\cdot} \rightarrow ROOR + O_2$). При распаде пероксидов ROOR часть радикалов регенерируется. Большую роль в обрыве цепи играют низкомол. радикалы ($HO_2^{\cdot}$, $HO^{\cdot}$ и др.). Скорость термоокислит. Д., как правило, значительно выше, чем термической.

При одновременном действии света и O_2 происходит фотоокислительная Д., при к-рой зарождение и разветвление цепи являются фотохим. процессами Разветвление цепи может протекать вследствие фотолиза гидропероксидов и образования новых хромофорных групп (напр., кетонных, кетоимидных).

Озонная Д. сопровождается окислит. процессами. Вследствие высокой реакц. способности O_3 протекает в поверхностных слоях полимера, в к-рых происходят глубокие превращения, приводящие к растрескиванию. См. также *Озонирование.*

Гидролитическая Д. (одновременное действие воды и к-т или щелочей) в обычных условиях также протекает в поверхностных слоях и ограничивается диффузией воды, к-т или щелочей.

Биологическая Д. вызывается ферментами, выделяемыми микроорганизмами, организмами высших растений и животных. Особое значение имеет Д. в тканях человека.

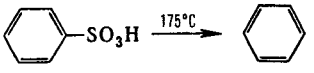
В большинстве практически важных случаев Д. – вредный процесс, приводящий к изменению св-в полимеров и даже к разрушению изделий из них. Для борьбы с Д. разработаны разнообразные методы *стабилизации полимеров.* В ряде случаев стойкость к Д. – осн. фактор, определяющий возможность использования полимера в конкретных условиях эксплуатации; это ставит задачу прогнозирования стабильности полимеров или материалов на его основе.

Однако в нек-рых случаях Д. может иметь положит. значение. Так, контролируемой Д. получают нек-рые полимеры, напр. поливиниловый спирт – щелочным гидролизом поливинилацетата. Для регулирования технол. св-в каучуки подвергают пластикации (многократной деформации на вальцах в присут. воздуха), в процессе к-рой происходит механоокислит. Д. Поверхностный гидролиз используют для придания шероховатости изделиям из полиэфиров и эфиров целлюлозы и снижения их электризуемости. Гидролитич. Д. целлюлозы и крахмала получают сахара. Для повышения адгезии изделий из полиолефинов к клеям и металлам проводят поверхностное окисление их с помощью сильных окислителей или электрич. разряда. Д. применяют также для установления хим. строения полимеров.

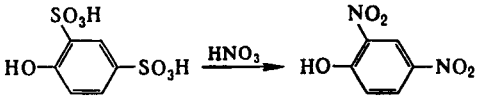
Лит Рэнби Б., Рабек Я., Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров, пер. с англ., М., 1978, Эмануэль Н. М., «Успехи химии», 1979, т. 48, № 12, с. 2113–61; Шляпинтох В. Я., Фотохимические превращения и стабилизация полимеров, М., 1979, Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е., Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах, М., 1979,

Эмануэль Н М, Бучачейко А Л, Химическая физика старения и стабилизации полимеров, М, 1982, Шляпников Ю А, Кирюшкин С Г, Марьин А П Антиокислительная стабилизация полимеров, М, 1986 *Ю А Шляпников*

ДЕСУЛЬФИ́РОВАНИЕ, удаление сульфогруппы SO_3H из молекулы орг соединения Осуществляется заменой группы SO_3H на атом Н или др группу Д алифатич соед, содержащих SO_3H-группу при насыщенном атоме С, происходит лишь в жестких условиях, напр, при нагр с водным р-ром NaOH при 250–300 °С $RSO_3H + 2NaOH \rightarrow ROH + Na_2SO_3 + H_2O$ Группа SO_3H, связанная с ароматич кольцом, более подвижна, что используется для ее замещения на атом Н или др функц группу Так, обработка ароматич сульфокислот перегретым водяным паром в присут H_2SO_4 или H_3PO_4 при т-ре до 250 °С легко приводит к продуктам Д, напр

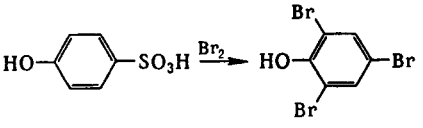


Электроноакцепторные заместители в ароматич ядре затрудняют Д, электронодонорные, находящиеся в *орто-* или *пара*-положении, – существенно облегчают При этом, напр, Д легко осуществляется под действием HNO_3·



Д широко используют для разделения изомеров сульфокислот Напр, *о-*, *м-* и *п*-толуолсульфокислоты десульфируются соотв при т-рах 158, 188 и 156 °С, что дает возможность выделить *мета*-изомер

Ароматич сульфокислоты, содержащие в *орто-* или *пара*-положении электронодонорные группы (NH_2 или OH), при галогенировании в щелочной среде обычно подвергаются Д, напр



Нагревание ароматич сульфокислот с KCN приводит к нитрилам, сплавление с NaOH (или KOH) – к фенолам В нек-рых случаях Д достигается восстановлением SO_3H-группы (электролитически, действием амальгамы Na при 20 °С или Zn в присут NaOH, а также перегонкой сульфокислот либо их аммониевых и свинцовых солей в смеси с NH_4Cl)

Лит Оаэ Сигэру, Химия органических соединений серы, пер с япон, М 1975 Мнцеико Г Л Вапуро К В Синтетические методы органической химии М, 1982 *А Б Пономарев*

ДЕТА́ЛЬНОГО РАВНОВЕ́СИЯ ПРИ́НЦИП в химической кинетике, связывает кинетич характеристики прямого и обратного микроскопич процессов (квантового перехода или элементарной хим р-ции), происходящих при соударениях частиц (атомов, молекул) В рамках динамич описания системы взаимодействующих частиц, при к-ром вероятность процесса определяется энергией каждой частицы, изменение энергии при соударениях характеризуется сечением перехода или сечением р-ции (см *Столкновений теория*) Переходы частицы из начального квантового состояния *a* в конечное *b* и обратно происходят при определенных значениях энергии относит движения частиц (соотв E_t^a и E_t^b) Внутр энергия частицы в обоих рассматриваемых состояниях (соотв E_a и E_b) связана с E_t^a и E_t^b законом сохранения

$$E_t^a + E_a = E_t^b + E_b \qquad (1)$$

Д р п устанавливает след соотношение между сечениями $\sigma_{ab}(E_t^a)$ и $\sigma_{ba}(E_t^b)$ прямого и обратного переходов

$$2\mu_a g_a \sigma_{ab}(E_t^a) E_t^a = 2\mu_b g_b \sigma_{ba}(E_t^b) E_t^b, \qquad (2)$$

где μ_a и μ_b – приведенные массы сталкивающихся частиц, g_a и g_b – статистич веса состояний (кратность вырождения) В такой форме Д р п выводится из законов механики на основе обратимости ур-ний движения частиц при изменении знака времени

В рамках статистич описания системы как макроскопически наблюдаемого ансамбля частиц рассматриваются распределения частиц по их квантовым состояниям и энергиям до и после соударения Д р п устанавливает соотношение между константами скорости прямой и обратной р-ций (соотв κ_{ab} и κ_{ba}) В частности, если имеет место максвелловское распределение частиц по скоростям (или энергиям поступат движения), определяемое абс т-рой T, то

$$\frac{\kappa_{ab}(T)}{\kappa_{ba}(T)} = \frac{g_b(\mu_a)^{3/2}}{g_a(\mu_b)^{3/2}} \exp\left(-E_b/kT - E_a/kT\right), \qquad (3)$$

где k – постоянная Больцмана В результате р-ций в системе устанавливается равновесное максвелл-больцмановское распределение частиц по энергиям для всех степеней свободы взаимодействующих частиц в процессе тепловой релаксации После установления такого равновесия отношение макроскопич констант скорости κ и κ' прямой и обратной р-ций равно константе равновесия $K(T)$

$$\kappa/\kappa' = K(T) \qquad (4)$$

В форме (4) Д р п позволяет в отсутствие хим равиовесия рассчитывать константу скорости прямой р-ции по константе скорости обратной р-ции и известной константе равновесия

Часто при формулировке Д р п принимают в качестве исходного предположение о равенстве скоростей прямого и обратного процессов при равновесии и получают соотношение типа (3) Однако при таком подходе остается нераскрытым смысл Д р п на динамич уровне рассмотрения системы Между тем для неравиовесных р-ций, когда нельзя однозначно определить т-ру системы, Д р п может быть использован только в виде соотношения типа (2)

Лит см при статьях *Динамика элементарного акта Неравновесная химическая кинетика.* *Е Е Никитин*

ДЕТА́НДЕРЫ, см *Холодильные процессы*

ДЕТЕ́КТОРЫ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ (лат detector – тот, кто раскрывает, обнаруживает), устройства для количеств и качеств определения в-в разделяемой смеси в потоке подвижной фазы на выходе из хроматографич колонки Д х можно рассматривать также как преобразоват элемент, в к-ром изменение состава проходящей через него смеси преобразуется в изменение выходного сигнала Различают Д х дифференциального и интегрального типа Первые регистрируют мгновенное значение одной из характеристик (концентрации или потока), вторые суммируют кол-во в-ва за определенный промежуток времени

Осн характеристики Д х чувствительность, предел обнаружения, линейный динамич диапазон

Чувствительность – отношение изменения выходного сигнала к изменению концентрации (или массовой скорости) анализируемого в-ва, поступающего в детектор

Предел обнаружения миним концентрация или миним массовая скорость анализируемого в-ва, к-рые еще можно обнаружить Предел обнаружения хроматографич методики наименьшее содержание контрольного в-ва, определяемое Д х с заданной доверит вероятностью, при этом выходной сигнал должен в 2 раза превышать уровень флуктуационных шумов

Линейный динамич диапазон интервал, в к-ром сохраняется линейная зависимость показаний детектора от концентрации или кол-ва анализируемого в-ва Он определяется как отношение макс концентрации, при к-рой сохраняется линейность, к миним определяемой концентрации Значение чувствительности детектора в линейном динамич диапазоне величина постоянная

26 ДЕТЕКТОРЫ

Д. х. должны обладать: низким пределом обнаружения; миним. размыванием хроматографич. зон; широким линейным динамич. диапазоном; низким значением дрейфа выходного сигнала во времени под влиянием разл. факторов и низким уровнем шума; малой инерционностью; слабой зависимостью показаний от состава подвижной фазы, изменения скорости ее потока и пульсаций, а также от изменения т-ры; надежностью и простотой в обслуживании.

Детекторы в газовой хроматографии. В газовой хроматографии практически используют только детекторы дифференциального типа, к-рые подразделяют на концентрационные и потоковые. В концентрационном детекторе значение выходного сигнала $E_c = S_c \cdot c$, где S_c – чувствительность (коэф. пропорциональности), c – мгновенное значение концентрации определяемого в-ва в объеме детектора; площадь хроматографич. пика $S_{pc} = S_c \cdot q/F$, где q – кол-во в-ва, прошедшего через камеру детектора, F – скорость потока газа-носителя. В таких детекторах (площадь пика зависит от скорости потока) концентрацию в-ва рассчитывают по высоте пика. В потоковом детекторе значение выходного сигнала $E_j = S_j \cdot j$, где S_j – чувствительность, j – мгновенное значение массовой скорости в-ва, поступающего в детектор, $j = dq/dt$ (t – время); площадь пика $S_{pj} = S_j \cdot q$. В таких детекторах кол-во в-ва определяют по площади пика. Принадлежность детекторов к одному из типов устанавливают измеряя зависимость его показаний от скорости газа-носителя. Концентрац. Д. х., как правило, недеструктивные (неразрушающие анализируемые в-ва), а потоковые – деструктивные.

Осн. характеристики применяемых детекторов представлены в табл.

Практически универсальным и высокочувствит. детектором для орг. соед. является пламенно-ионизационный Д. х. (ПИД). Относится к числу потоковых. В ПИД происходит ионизация орг. соед. в водородном пламени. В результате между электродами, одним из к-рых служит горелка, а другой расположен над пламенем, резко возрастает электрич. ток, сила к-рого пропорциональна массовой скорости орг. в-ва, поступающего в пламя детектора. Чувствительность ПИД несколько уменьшается в ряду: углеводороды > > эфиры > спирты > к-ты. Диапазон измеряемых концентраций $10^{-3} - 10^{-8}$ массовых долей от основного компонента.

Модификация ПИД – термоионный Д. х. с источником ионов щелочного металла (напр., K, Rb, Cs), поступающих в пламя. Характеризуется повыш. чувствительностью к фосфор-, азот- и галогенсодержащим соед.

В фотоионизационном Д. х. источником ионизации служит УФ излучение, под действием к-рого анализируемое в-во ионизируется, образуя ион и электрон. При этом энергия фотона должна быть больше потенциала ионизации аиализируемого в-ва. В результате проводимость газовой среды в детекторе резко увеличивается и возрастает пропорционально концентрации в-ва. Детектор состоит из источника излучения, примыкающего к ионизационной камере с двумя электродами, используемыми для измерения тока ионизации. Используя лампу с энергией излучения 11,7 эВ, возможно анализировать соед. разл. классов, включая алифатич. углеводороды. Подбирая излучение с подходящей энергией, можно избирательно анализировать соед., обладающие разл. потенциалами ионизации. Детектор относится к концентрационному недеструктивному типу, поэтому целесообразно использовать его при последоват. соединении с др. детекторами, напр. ПИД.

Электронозахватный Д. х. представляет собой камеру с двумя электродами, к-рые используют для измерения ионного тока, и радиоизотопным источником для ионизации газов. В качестве источника используют β-активные (напр., ^{63}Ni) и α-активные (напр., ^{239}Pu) излучатели, а в качестве газа-носителя N_2, H_2, He. Под влиянием радиоактивного излучения газ ионизируется с образованием электронов. Если приложить к электродам камеры определенный потенциал, возникает заметный фоновый ток. Молекулы анализируемых в-в, обладающие сродством к электрону, при поступлении в детектор захватывают электроны, в результате чего концентрация последних уменьшается, что приводит к пропорциональному снижению фонового тока. Электронозахватный детектор можно использовать также и для определения соед., не способных к захвату электронов, после количеств. перевода их в производные, к-рые определяются этим детектором с высокой чувствительностью.

При добавлении к газу-носителю «допингов» (напр., NO), чувствительность электронозахватного детектора резко увеличивается по отношению к нек-рым соед., к-рые обычно характеризуются миним. сигналом.

Пламенно-фотометрический Д. х. измеряет интенсивность излучения в-в в водородном пламени. Его можно рассматривать как вариант пламенно-эмиссионного фотометра. При сгорании в-в образующиеся атомы и простые молекулярные частицы возбуждаются, переходят в состояние с более высокой энергией и испускают определеиное характеристич. излучение. Оптич. фильтры, используемые в детекторе, позволяют выделить линию, характерную для соед. определенного класса (напр., для серосодержащих 394 нм, для фосфорсодержащих 526 нм). Излучение, соответствующее этой линии, усиливается фотоумножителем.

Действие детектора по теплопроводности (катарометра) основано на измерении электрич. сопротивления нагретой металлич. нити в потоке газа из колонки. При изменении состава газа изменяется теплоотдача и, следовательно, ее т-ра и электрич. сопротивление. Обычно катарометр имеет две камеры. Через одну (камера сравнения) пропускают чистый газ-носитель, через другую (камера измерения) газ после выхода из колонки. Нагретые металлич. нити в камерах сравнения и измерения включены в электрич. мост Уитстона. Нить обычно изготовляют из

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ

Детектор	Предел обнаружения, г/с	Линейный динамич. диапазон	Область применения
Газовая хроматография			
ПИД	$2 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^7$	Орг. соед., содержащие группы С–Н
Термоионный	10^{-13} (по азоту) $5 \cdot 10^{-14}$ (по фосфору)	$1 \cdot 10^5$	Селективное определение азот-, фосфор- и галогенсодержащих соед.*
Фотоионизационный	$2 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^7$	Разл. классы орг. соед., в т. ч. алифатич. углеводороды
Электронозахватный	$5 \cdot 10^{-14}$**	$1 \cdot 10^2$	В-ва с сильным сродством к электрону, в частности, полигалогенсодержащие соед., в т. ч. пестициды и полихлорированные бифенилы; полиароматич. металлоорганич. и серосодержащие соед., нитрилы
Пламенно-фотометрический	$1 \cdot 10^{-11}$ (по сере) $1 \cdot 10^{-12}$ (по фосфору)	$1 \cdot 10^3$ $1 \cdot 10^5$	Серо- и фосфорсодержащие орг. соед. и нек-рые др. элементы***
Катарометр	10^{-7}	$1 \cdot 10^4$	Орг. соед. и неорг. газы
По плотности	10^{-6}	$1 \cdot 10^3$	»– »–
ИК спектрофотометр с фурье-преобразователем	200 пг – 40 нг	$1 \cdot 10^4$	Исследование смесей неизвестиого состава
Хромато-масс-спектрометр	10 пг	$10^5 - 10^6$	–»– »
Жидкостиая хроматографня			
УФ фотометрический	10^{-10} (здесь и далее г/мл)	10^5	В-ва, поглощающие в УФ области спектра
Рефрактометрический	10^{-7}	10^4	Универсальный
Кондуктометрический	$5 \cdot 10^{-9}$	10^4	К-ты, основания, соли, а также нитропроизводные орг. соед., галогеиопроизводные ароматич. соед. и сульфоамиды при содержании их в анализируемой пробе 0,2–10 нг
Полярографический	10^{-12}	10^6	Электроактивные соед.

* Селективность азот- и фосфорсодержащих соед. по отношению к углеводородам $10^4:1$, а азотсодержащих к фосфорсодержашим 1 : 5.
** Указано для CCl_4.
*** Селективность серо- и фосфорсодержащих соед. по отношению к углеводородам соотв. $10^4:1$ и $10^5:1$.

материала, электрич. сопротивление к-рого существенно зависит от т-ры. Для достижения большей чувствительности газ-носитель (обычно He, H_2, N_2) должен значительно отличаться по теплопроводности от анализируемых соединений.

В детекторе по плотности выходной сигнал зависит от разности плотностей анализируемого в-ва и газа-носителя. В весовых детекторах по плотности обычно проводят сравнение давлений двух столбов медленно протекающих в-в, к-рые характеризуются разл. плотностью и находятся при одинаковых т-рах и давлении.

Для независимой идентификации примесей используют также высокочувствит. и сверхселективные масс-спектральный детектор и ИК детектор с фурье-преобразователем.

Детекторы для жидкостной хроматографии. Принцип действия Д. х. для жидкостной хроматографии (ЖХ) основан на таком св-ве в-ва, к-рым не обладает подвижная фаза. Из Д. х., используемых в газовой хроматографии, в ЖХ применение находят ПИД и электронозахватный, к-рые детектируют продукты пиролиза соед. после испарения р-рителя (на движущейся ленте или проволоке) и деструкции нелетучих соед. в печи-пиролизаторе.

Единого универсального детектора для ЖХ не существует. Наиб. распространенный и высокочувствит.– УФ фотометрич. Д. х., в к-ром анализируемые в-ва детектируются путем измерения кол-ва излучения, абсорбируемого при прохождении света через проточную ячейку детектора (объем ячейки 2–10 мкл). Детектор используют либо в диапазоне 180–400 нм, либо на определенных длинах волн, чаще всего 254 нм. Концентрация в-ва определяется по закону Бугера–Ламберта–Бера. Источники излучения – ртутная лампа низкого давления, дейтериевая лампа с соответствующими фильтрами.

УФ детектор можно использовать при градиентном элюировании, а также для определения в-в, не поглощающих УФ излучение. В этом случае в элюент добавляют в небольшой концентрации в-во, поглощающее УФ излучение, тогда анализируемое в-во, не поглощающее УФ излучение, дает отрицат. пик. Иногда используют ИК и сканирующие ИК спектрофотометры.

Разработаны детекторы на основе оптич. многоканальных анализаторов, позволяющие осуществлять непрерывное многоволновое детектирование.

Флуоресцентный Д. х. измеряет интенсивность флуоресценции (или хемилюминесценции) при облучении определяемого в-ва УФ излучением (или при хим. р-циях).

Рефрактометрич. Д. х. измеряет разность между показателями преломления чистой и анализируемой подвижными фазами в потоке на выходе из колонки. В определенном диапазоне концентраций сигнал рефрактометрич. детектора прямо пропорционален концентрации определяемого компонента. Осн. недостаток – чрезвычайная чувствительность к изменениям т-ры. Особенно целесообразно его применение в препаративной и эксклюзионной ЖХ.

Действие электрохим. Д. х. основано на измерении электрохим. характеристик элюата после хроматографич. колонки. В кондуктометрич. Д. х. измеряют электропроводность элюата. Иногда элюат после колонки подвергают УФ облучению и определяют кондуктометрически ионизирующиеся продукты фотолитич. деструкции. Вольтамперометрич. Д. х. используют для определения электроактивных соед., напр., один из вариантов такого детектора – полярографич. Д. х. с объемом ячейки 1 мкл и менее.

Для изотопно-меченых соед., напр. ^{35}S, ^{14}C, ^{32}P, ^{3}H и др., используют радиационные Д. х. Перспективны поляриметрич. Д. х., а также высокочувствит. масс-спектрометрич. детекторы, способные также идентифицировать соед.; последние обычно используют в сочетании с микроколоночной жидкостной хроматографией.

Лит. Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М., Газовая хроматография, М., 1962; Бражников В. В., Дифференциальные детекторы для газовой хроматографии, М., 1974; Ротин В. А., Радионизационное детектирование в газовой хроматографии, М., 1974; Жидкостная колоночная хроматография, под ред. З. Дейла и др., пер. с англ., т. 1, М., 1978; Electron capture: theory and practice in chromatography, ed. by A. Zlatkis, C. F. Poole, Amst., 1981; Poole C. F., Schuette S. A., Contemporary practice of chromatography, Amst., 1984.

В. Г. Берёзкин.

ДЕТЕРГЕ́НТЫ, см. *Синтетические моющие средства.*

ДЕТОНАЦИО́ННАЯ СТО́ЙКОСТЬ ТО́ПЛИВА, способность топлива сгорать без детонации в карбюраторных двигателях с принудит. воспламенением. Характеризуется октановым числом и м. б. повышена введением в топливо спец. присадок (см. *Антидетонаторы моторных топлив*) или высокооктановых компонентов (см. *Алкилат, Риформат*).

Лит. см. при ст. *Октановое число.*

В. Г. Спиркин.

ДЕТОНА́ЦИЯ (от ср.-век. лат. detonatio – взрыв, лат. detono – гремлю), распространение со сверхзвуковой скоростью зоны быстрой экзотермич. хим. р-ции, следующей за фронтом ударной волны. Ударная волна инициирует р-цию, сжимая и нагревая детонирующее в-во (газообразную смесь горючего с окислителем), конденсированное ВВ. Фронт ударной волны и зона р-ции образуют в комплексе детонац. волну. Выделяющаяся при р-ции энергия поддерживает ударную волну, обеспечивая самораспространение процесса.

Д. – одна из осн. форм взрывного превращения. Она может распространяться в газах, твердых и жидких в-вах, в смесях твердых и жидких в-в друг с другом и с газами, в последнем случае газ и конденсир. в-во м. б. предварительно смешаны друг с другом (пены, аэрозоли, туманы). Возможна и т. наз. гетерог. Д., при к-рой слой жидкости или порошка, способных реагировать с газом, находится на стенках заполненной этим газом трубы. Ударная волна срывает капли жидкости или частицы порошка со стенок, смешивает их с газом, образовавшаяся взвесь сгорает за фронтом волны в турбулентном режиме, а выделяющаяся при этом энергия поддерживает распространение процесса. Так, в шахтах ударная волна, возникшая при вспышке газа (метана), сметает кам.-уг. пыль со стен и кровли выработки и образует на своем пути воздушно-пылеугольную смесь, по к-рой может пойти фронт горения, поддерживающий ударную волну, – возникает Д. Смеси горючего с окислителем могут детонировать только при таких концентрациях компонентов, к-рые обеспечивают выделение достаточно большого кол-ва энергии. Наим. содержание горючего, при к-ром возможна Д., наз. ниж. пределом ее распространения, наибольшее – верхним. Пределы распространения Д. обычно уже, чем в случае горения.

Скорость фронта D детонац. волны в газах, пылегазовых системах составляет обычно 1,5–3 км/с, в твердых в-вах – до 9 км/с. Скорость u потока продуктов р-ции за фронтом волны в 2–4 раза меньше, чем скорость фронта D. Давление в детонац. волне p_g равно произведению скорости волны на скорость потока и на плотность ρ_0 исходного в-ва: $p_g = \rho_0 uD$. При Д. газов p_g обычно составляет 2–3 МПа, в случае конденсир. в-в может достигать 20–40 ГПа; т-ра продуктов Д. составляет 2000–5000 К.

Классич. теория Д. позволяет рассчитать скорость и др. параметры детонац. волны с использованием только термодинамич. характеристик исходного в-ва и продуктов р-ции, на основе законов сохранения массы, импульса и энергии. Устойчивая стационарная Д., самопроизвольно распространяющаяся со скоростью, постоянной для данного в-ва, происходит при условии, если скорость детонац. волны относительно продуктов р-ции равна скорости звука c в них: $D - u = c$. Если с помощью мощной ударной волны возбудить в среде Д. с большей скоростью, возникающая за ее фронтом (в продуктах р-ции) волна разрежения настигает фронт Д., снижает давление и скорость Д. до тех пор, пока они не примут значений, соответствующих условию $D - u = c$.

В действительности стационарная Д. в газах неустойчива. Фронт ударной волны не плоский и не гладкий, он изборожден мелкими поперечными волнами, процесс как бы пульсирует: р-ция за фронтом волны идет неравномерно, возни-

кает в отдельных точках при столкновении поперечных волн друг с другом или со стенками трубы, в к-рую заключен реагирующий газ. Расстояние между центрами возникновения р-ции увеличивается, а число их во фронте волны уменьшается по мере уменьшения скорости и давления Д. Вблизи пределов Д. (нижнего и верхнего) нередко остаются всего один-два центра. Они движутся вдоль стенок трубы по спирали, совершая неск. десятков тыс. оборотов в секунду. Это – т. наз. спиновая Д. в газах. В жидких и твердых в-вах Д. также может происходить неравномерно, в т. ч. и в режиме спиновой Д.

Скорость Д. в газах слабо зависит от плотности (давления) газа. При Д. в конденсир. в-вах зависимость скорости от плотности более сильная: $D = a + b\rho_0$, где эмпирич. постоянная a примерно равна скорости Д. даиного в-ва в газообразном состоянии, постоянная b составляет от 2 до 5 (м/с)/(кг/м^3). Скорость Д. зависит также от диаметра трубы, в к-рой находится детонирующее в-во. Наивысшая, т. наз. «идеальная» скорость Д. достигается при нек-ром достаточно большом (предельном) диаметре. Уменьшение диаметра приводит к возрастанию потерь энергии в окружающую среду и снижению скорости Д.; при нек-ром критич. диаметре Д. затухает. Величина критич. диаметра Д. тем меньше, чем больше скорость хим. р-ции. Инициирующие ВВ, характеризующиеся высокой скоростью р-ции, детонируют в зарядах диаметром порядка 0,01–0,1 мм. Для нек-рых грубодисперсных взрывчатых смесей критич. диаметр м. б. более 1 м. Прочная массивная оболочка препятствует потерям энергии из зоны р-ции, приводит к уменьшению критич. диаметра и к росту скорости Д. при диаметре трубы, большем критического. В-ва с малым критич. диаметром Д. используются для изготовления детонирующего шнура, капсюлей-детонаторов, промежуточных детонаторов. Их применяют также для сенсибилизации (повышения детонац. способности, уменьшения критич. диаметра) взрывчатых смесей, содержащих трудиореагирующие компоненты.

Д. может возникать при горении. Переход горения в Д. происходит в результате повышения давления при ускорении горения, турбулизации потока горящего в-ва. Д. нек-рых газовых смесей и инициирующих ВВ возникает в результате воспламенения при обычных условиях (атм. давление, комнатная т-ра, небольшие кол-ва в-ва). Д. бризантных ВВ обычно вызывают с помощью капсюля-детонатора, содержащего небольшое кол-во инициирующего ВВ. Склонность к переходу горения в Д.– осн. показатель чувствительности (степени опасности) взрывчатой системы (см. *Взрывоопасность*).

Д.– осн. процесс при использовании ВВ в пром-сти и военном деле. Теория Д. в газах – основа научного подхода к вопросам взрывоопасности. С помощью Д. осуществляют взрывную штамповку, сварку, резку, плакирование, упрочнение металлов; Д. используют при стр-ве плотин, каналов, дорог, геофиз. разведке и добыче полезных ископаемых. С помощью Д. получают синтетич. алмазы, нитрид бора и др. сверхтвердые материалы. В научных исследованиях Д.– один из способов получения сверхвысоких (десятки и сотни ГПа) давлений.

Лит. Зельдович Я Б, Компанеец А С, Теория детонации, М, 1955, Солоухин Р И, Ударные волны и детонация в газах, М., 1963; Детонационные волны в конденсированных средах, М, 1970, Физика взрыва, 2 изд, М, 1975, Нетлетон М, Детонация в газах, пер с англ, М, 1989, Фиккет У., Введение в теорию детонации, пер с англ, М, 1989 *Б Н Кондриков.*

ДЕФЕ́КТ МА́ССЫ, см. *Ядро атомное.*

ДЕФЕКТОСКОПИ́Я (от лат. defectus – недостаток, изъян и греч. skopéō – смотрю), совокупность методов и ср-в неразрушающего контроля материалов и изделий для обнаружения в них различных дефектов. К последним относятся нарушения сплошности или однородности структуры, зоны коррозионного поражения, отклонения хим. состава и размеров и др. Важнейшие методы Д.– магн., электрич., вихретоковый, радиоволновой, тепловой, оптич., радиац., акустич., проникающих в-в. Наилучшие результаты достигаются при комплексном использовании разных методов.

Магнитная Д. осиована на регистрации в местах дефектов искажений магн. поля. Для индикации используют: магн. порошок или масляную суспензию Fe_3O_4, частицы к-рых оседают в местах расположения дефектов (магнитно-порошковый метод); магн. ленту (связанную с устройством для магн. записи), накладываемую на исследуемый участок и намагничиваемую в разл. степени в дефектных и бездефектных зонах, что вызывает изменения импульсов тока, регистрируемые на экране осциллографа (магнитографич. метод); малогабаритные приборы, к-рые при передвижении по изделию в месте дефекта указывают на искажение магн. поля (напр., феррозондовый метод). Магн. Д. позволяет выявлять макродефекты (трещины, раковины, непровары, расслоения) с миним. размерами $> 0{,}1$ мм на глубине до 10 мм в изделиях из ферри- и ферромагн. материалов (в т. ч. в металлонаполненных пластиках, металлопластах и др.).

При электрической Д. фиксируют параметры электрич. поля, взаимодействующего с объектом контроля. Наиб. распространен метод, позволяющий обнаруживать дефекты диэлектриков (алмаза, кварца, слюд, полистирола и др.) по изменению электрич. емкости при введении в него объекта. С помощью термоэлектрич. метода измеряют эдс, возникающую в замкнутом контуре при нагр. мест контакта двух разнородных материалов; если один из материалов принять за эталон, то при заданной разности т-р горячего и холодного контактов величина и знак эдс будут характеризовать неоднородность и хим. состав др. материала. Метод применяют для определения толщины защитных покрытий, оценки качества биметаллич. материалов, сортировки изделий. При электростатич. методе в поле помещают изделия из диэлектриков (фарфора, стекла, пластмасс) или металлов, покрытых диэлектриками. Изделия с помощью пульверизатора опыляют высокодисперсным порошком мела, частицы к-рого вследствие трения об эбонитовый наконечник пульверизатора имеют положит. заряд и из-за разницы в диэлектрич. проницаемости неповрежденного и дефектного участков скапливаются у краев поверхностных трещин. Электропотенциальный метод используют для определения глубины ($\gg 5$ мм) трещин в электропроводных материалах по искажению электрич. поля при обтекании дефекта током. Электроискровой метод, основанный на возникновении разряда в местах нарушения сплошности, позволяет контролировать качество неэлектропроводных (лакокрасочных, эмалевых и др.) покрытий с макс. толщиной 10 мм на металлич. деталях. Напряжение между электродами щупа, устанавливаемого на покрытие, и пов-стью металла составляет порядка 40 кВ.

Вихретоковая Д. основана на изменении в местах дефектов поля вихревых токов, к-рые наводятся в электропроводных объектах электромагнитным полем (диапазон частот от 5 Гц до 10 МГц) индукционных катушек, питаемых переменным током. Используют для обнаружения поверхностных (трещин, раковин, волосовин глубиной $> 0{,}1$ мм) и подповерхностных (глубина 8–10 мм) дефектов, определения хим. состава и структурных неоднородностей материалов, измерения толщины покрытий и др.

При радиоволновой Д. происходит взаимод. (преим. отражение) с объектом контроля радиоволн длиной 1–100 мм, к-рые фиксируются спец. приборами радиодефектоскопами. Метод позволяет выявлять дефекты с миним. размерами от 0,01 до 0,5 длины волны, контролировать хим. состав и структуру изделий, гл. обр. из неметаллич. материалов. Особенно широкое распространение метод получил для бесконтактного контроля проводящих сред.

Тепловая Д. позволяет обнаруживать поверхностные и внутр. дефекты в изделиях из теплопроводных материалов анализом их температурных полей, возникающих под действием теплового излучения (длины волн от 0,1 мм до 0,76 мкм). Наиб. применение имеет т. наз. пассивная Д. (внеш. источник нагревания отсутствует), напр. тепловизионный метод, основанный на сканировании пов-сти объекта узким оптич. лучом, а также метод термокрасок, цвет к-рых зависит от т-ры пов-сти изделия. При активной

Д. изделия нагревают плазмотроном, лампой накаливания, оптич. квантовым генератором и измеряют изменение прошедшего через объект или отраженного от него теплового излучения.

Оптическая Д. основана на взаимод. исследуемых изделий со световым излучением (длины волн 0,4–0,76 мкм). Контроль м. б. визуальным или с помощью светочувствит. приборов; миним. размер выявляемых дефектов в первом случае составляет 0,1–0,2 мм, во втором – десятки мкм. С целью увеличения изображения дефекта используют проекторы и микроскопы. Шероховатость пов-сти проверяют интерферометрами, в т. ч. голографическими, сравнивая волны когерентных пучков света, отраженных от контролируемой и эталонной пов-стей. Для обнаружения поверхностных дефектов (размер $> 0{,}1$ мм) в труднодоступных местах применяют эндоскопы, позволяющие посредством спец. оптич. системы и волоконной оптики передавать изображения на расстояния до неск. метров.

Радиационная Д. предусматривает радиоактивное облучение объектов рентгеновскими, α-, β- и γ-лучами, а также нейтронами. Источники излучений – рентгеновские аппараты, радиоактивные изотопы, линейные ускорители, бетатроны, микротроны. Радиац. изображение дефекта преобразуют в радиографич. снимок (радиография), электрич. сигнал (радиометрия) или световое изображение на выходном экране радиационно-оптич. преобразователя или прибора (радиац. интроскопия, радиоскопия). Развивается радиац. вычислит. томография, к-рая позволяет с помощью ЭВМ и сканирующих пов-сть объекта сфокусир. рентгеновских лучей получать его послойное изображение. Метод обеспечивает выявление дефектов с чувствительностью 1,0–1,5% (отношение протяженности дефекта в направлении просвечивания к толщине стенки детали) в литых изделиях и сварных соединениях.

Акустическая Д. основана на изменениях под влиянием дефектов упругих колебаний (диапазон частот от 50 Гц до 50 МГц), возбужденных в металлич. изделиях и диэлектриках. Различают ультразвуковые (эхо-метод, теневой и др.) и собственно акустические (импедансный, своб. колебаний, акустико-эмиссионный) методы. Наиб. распространены ультразвуковые методы. Среди них самый универсальный – эхо-метод анализа параметров акустич. импульсов, отраженных от поверхностных и глубинных дефектов (площадь отражающей пов-сти $\geqslant 1$ мм^2). При т. наз. теневом методе о наличии дефекта судят по уменьшению амплитуды или изменению фазы ультразвуковых колебаний, огибающих дефект. Резонансный метод основан на определении собств. резонансных частот упругих колебаний при их возбуждении в изделии; применяют для обнаружения коррозионных повреждений или утонений стенок изделий с погрешностью ок. 1%. По изменению скорости распространения (велосимметрич. метод) упругих волн в местах нарушения сплошности контролируют качество многослойных металлич. конструкций.

В основе импедансного метода лежит измерение мех. сопротивления (импеданса) изделий преобразователем, сканирующим пов-сть и возбуждающим в изделии упругие колебания звуковой частоты, этим методом выявляют дефекты (площадью $\geqslant 15$ мм^2) клеевых, паяных и др. соединений, между тонкой обшивкой и элементами жесткости или заполнителями в многослойных конструкциях. Анализом спектра колебаний, возбужденных в изделии ударом, обнаруживают зоны нарушения соединений между элементами в многослойных клееных конструкциях значит. толщины (метод своб. колебаний). Акустико-эмиссионный метод, основанный на контроле характеристик упругих волн, к-рые возникают в результате локальной перестройки структуры материала при образовании и развитии дефектов, позволяет определять их координаты, параметры и скорость роста, а также пластич. деформацию материала, используют для диагностики сосудов высокого давления, корпусов атомных реакторов, трубопроводов и т. д.

По сравнению с др. методами акустич. Д. наиб. универсальна и безопасна в эксплуатации.

Д. проникающими в-вами подразделяют на капиллярную и течеисканием. Капиллярная Д. (заполнение под действием капиллярных сил полостей дефектов хорошо смачивающими жидкостями) основана на искусств. повышении свето- и цветоконтрастности дефектного участка относительно неповрежденного. Метод применяют для выявления поверхностных дефектов глубиной > 10 мкм и шириной раскрытия > 1 мкм на деталях из металлов, пластмасс, керамики. Эффект обнаружения дефектов усиливается при использовании в-в, люминесцирующих в УФ лучах (люминесцентный метод), или смесей люминофоров с красителями (цветной метод).

Д. течеисканием основана на проникании газов или жидкостей через сквозные дефекты и позволяет контролировать герметичность сосудов высокого или низкого давления, многослойных изделий, сварных швов и т. д. С помощью газовых испытаний утечки либо подсосы выявляют, определяя снижение давления (манометрич. метод), создаваемого в изделиях потоком воздуха, азота, гелия, галогена или др. газа, относительное содержание его в окружающей среде (масс-спектрометрич., галогенный методы), изменение теплопроводности (катарометрич. метод) и т. д.; на базе этих методов разработаны наиб. высокочувствит. течеискатели. При жидкостных испытаниях изделия заполняют жидкостью (водой, керосином, р-ром люминофора) и определяют степень их герметичности по появлению капель и пятен жидкости или светящихся точек на пов-сти. Газожидкостные методы основаны на создании внутри изделия повыш. давления газа и погружении его в жидкость или обмазывании мест течи мыльной водой; герметичность контролируют по выделению пузырьков газа или мыльной пены. Миним. размер выявляемого при течеискании дефекта составляет ок. 1 нм.

Лит Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий Справочник, под ред В В Клюева, М , 1976 *В В Клюев*

ДЕФЕ́КТЫ в кристаллах (от лат. defectus – недостаток, изъян), нарушения полностью упорядоченного расположения частиц (атомов, ионов, молекул), характерного для идеального кристалла. Образуются в процессе роста кристалла из расплава или р-ра, а также под влиянием внеш. воздействий (тепловых, электрич., мех., при разл. видах облучения), при введении примесей. Различают точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двухмерные) и объемные (трехмерные) Д (см. рис. 1).

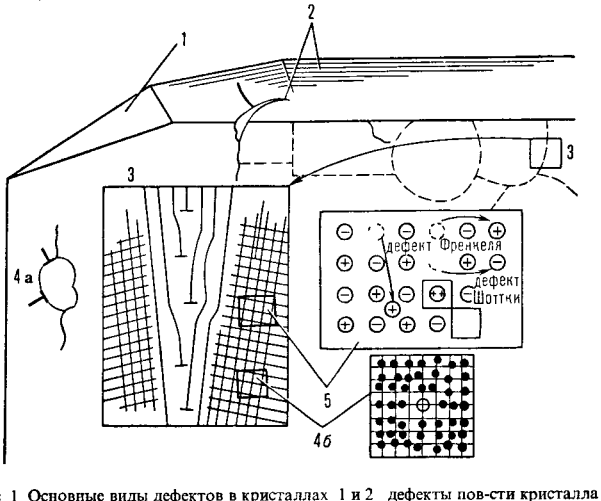


Рис 1 Основные виды дефектов в кристаллах 1 и 2 дефекты пов-сти кристалла изменение габитуса (1), винналн и макротрещины (2), 3 дислокации и малоугловые межблочные границы, 4а гетерофазные включения и границы блоков, 4б примесный атом в узле решетки, 5 дефекты Шоттки (пара вакансий пара нонов на пов-сти) и Френкеля (пара вакансия ион в междоузлии).

30 ДЕФЕКТЫ

Точечные дефекты: вакансии – не занятые частицами узлы кристаллич. решетки; междоузлия – примесные атомы в узлах решетки или между узлами, а также собственные атомы или ионы кристалла, сместившиеся из своих нормальных положений в узлах решетки. В простейшем бинарном кристалле AB возможно образование двух видов вакансий V_A и V_B, двух видов междоузельных атомов A_i и B_i; атомы A и B в кристаллографич. позициях, свойственных друг другу, а также примесные атомы в той или иной кристаллографич. позиции (X_A, X_B, X_i). Обычно в структуре любого немолекулярного кристалла все виды точечных Д. присутствуют одновременно, но вследствие различий в энергии образования концентрация одних Д. больше других. В стехиометрич. кристаллах всегда доминируют по меньшей мере два вида точечных Д.: пара вакансий V_A и V_B, образующихся при переходе разнородных атомов или ионов из объема кристалла на его пов-сть (дефект Шоттки), или пара вакансия – междоузельный атом, образующаяся при переходе атома (иона) из узла решетки в междоузельное положение, т.е. A_i и V_A или B_i и V_B (дефект Френкеля).

В любом кристалле при т-ре, отличной от 0 К, существует нек-рая термодинамически равновесная концентрация точечных Д. Неравновесная концентрация м. б. получена при изменении условий роста (состава р-ра или расплава, т-ры, давления) или в результате обработки (мех., термич., радиационной). В зависимости от вида и концентрации точечные Д. могут существенно влиять на электрич. св-ва полупроводников, магн. св-ва ферритов, оптич. св-ва кристаллофосфоров и т.п. Коицентрацию точечных Д. в ионных кристаллах можно изменять также допированием, т.е. введением в решетку иона, заряд к-рого отличается от заряда замещаемого иона в решетке. Тогда, согласно принципу электронейтральности, в решетке должно образоваться дополнит. число вакансий или междоузельных ионов, чтобы скомпенсировать избыточный локальный заряд введенной примеси.

Изменение концентрации точечных Д. используется для управления физ.-хим. св-вами твердых в-в и хим. процессами с их участием. Так, допируя галогениды серебра ионами кадмия и увеличивая тем самым в них концентрацию катионных вакансий, удается понизить адсорбцию на них додециламина – коллектора в процессе флотации. Точно так же допированне прир. сульфида свинца (галенита) ионами серебра и висмута изменяет заряд пов-сти и ее способность к адсорбции заряженных молекул коллектора при флотации. Допируя TiO_2 ионами тантала, можно существенно изменять скорость заполнения межгранулярного пространства при спекании методом горячего прессования. Ионную проводимость ZrO_2, возникающую вследствие допирования CaO, связывают с образованием вакансий и своб. ионов O^{2-}. Точечные Д. изменяют скорость полиморфных превращений, коррозии металлов и сплавов, процессов спекания и рекристаллизации керамич. материалов. Т. наз. вакансионные состояния часто предшествуют образованию частиц продукта в виде самостоят. твердой фазы при гетерог хим. р-циях. В ряде случаев получение кристаллов с заданной концентрацией точечных Д. определенного вида необходимо при создании материалов для микроэлектроники, лазерной техники, люминофоров и др.

Дислокации (линейные Д.) бывают двух видов: краевые и винтовые. Краевая дислокация представляет собой край атомной плоскости, к-рая обрывается внутри кристалла, не доходя до его пов-сти. Движение дислокаций в кристаллах ответственно за процессы их пластич. деформации. Пластич. сдвиг в кристалле осуществляется не одновременным перемещением всех атомов (ионов), лежащих в данной плоскости (что потребовало бы весьма значит. напряжений), а последоват перемещением краевой дислокации от одной группы атомов к другой. В результате дислокация (граница зоны сдвига) «выходит» на пов-сть кристалла - происходит элементарный пластич. сдвиг; вектор b (рис. 2), длина к-рого равна величине сдвига, наз. вектором Бюргерса; плоскость, проходящая через этот вектор и линию дислокации, наз. плоскостью скольжения. Дислокации могут перемещаться не только путем обмена местами атомов неполной плоскости с атомами соседней заполненной атомной плоскости, но и в результате перемещения края неполной плоскости вверх или вниз – путем присоединения или отрыва вакансий от края плоскости. Препятствием для движения дислокаций и дальнейшего развития пластич.

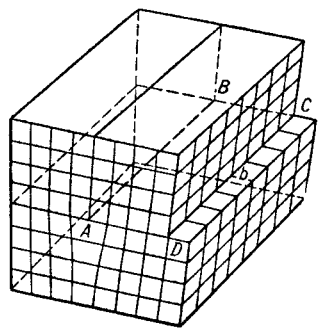


Рис. 2. Краевая дислокация в кристалле с простой кубич. решеткой. *ABCD* плоскость сдвига, *AB* - граница зоны сдвига (краевая дислокация), *b* вектор Бюргерса.

деформации в кристалле являются вакансии, междоузельные атомы, примесные атомы, участки в упругонапряженном состоянии, создаваемые др. дислокациями. Тормозимые препятствиями дислокации могут скапливаться в кристалле крайне неоднородно, образуя резкие локальные концентрации напряжений, служащие зародышами микротрещин. Бездислокационные (нитевидные) кристаллы отличаются исключительно высокой прочностью, к-рая превышает на неск. порядков прочность реальных кристаллов, содержащих обычно 10^6 см$^{-2}$ дислокаций. При повыш. т-рах препятствия для движения дислокаций становятся легко преодолимыми, в результате чего пластичность кристаллов растет. Увеличение плотности дислокаций при мех. обработке (напр., холодной прокатке металлов) или снижение подвижности дислокаций при легировании кристаллов и поликристаллич. материалов приводит к увеличению прочности материала.

Присутствие дислокаций заметно сказывается не только на мех. св-вах кристаллов. При пересечении дислокаций возникают точечные Д., дислокации способствуют адсорбции примесных атомов, они облегчают диффузионные процессы, рассеивают электроны и т.п. В ряде случаев искажения решетки в области дислокаций м. б. причиной необычного протекания хим. процессов с участием твердых фаз. Пример – фотодимеризация антрацена или его производных. В ненарушенной, свободной от дислокаций решетке кристалла антрацена расстояния между двойными связями, принимающими участие в образовании димера, слишком велико и фотодимеризация не происходит. В зоне дислокаций обычный для антрацена кристаллохим. порядок расположения молекул нарушается таким образом, что двойные связи двух соседних молекул антрацена становятся примерно в два раза ближе. Благодаря этому фотодимеризация кристаллич. антрацена происходит гл. обр. только там, где есть дислокации. Механохим. активирование твердых тел их измельчением связано в первую очередь с образованием дислокаций, концентрация к-рых возрастает до 10^{12} см$^{-2}$.

Если граница между смещенными друг относительно друга участками плоскости скольжения параллельна вектору Бюргерса, то эта граница образует винтовую дислокацию. Присутствие винтовой дислокации обусловливает рост кристаллов при малых пересыщениях р-ра или расплава, когда вероятность появления зародыша невелика. выход винтовой дислокации на пов-сть образует ступеньку, т.е. обрыв атомной плоскости, к к-рому непрерывно присоединяются атомы, обеспечивая тем самым рост кристалла с миним. активац. затратами энергии.

Поверхностные дефекты границы между участками кристалла, повернутыми на разные (обычно малые) углы по

отношению друг к другу, границы сегнетоэлектрич. или магн. доменов, границы фаз в сплавах или включений примесных фаз, границы зерен в поликристаллич. материалах, своб. пов-сть кристалла. Двухмерные Д., как и дислокации, повышают каталитич. активность твердых тел, диффузионную подвижность в-ва при спекании и рекристаллизации, ионный транспорт в дисперсных твердых электролитах и материалах с электронно-ионной проводимостью. Поверхностные Д. интенсифицируют гетерог. р-ции, начинающиеся на пов-сти твердых тел, в т. ч. хемосорбцию флотореагента при обогащении руд, выщелачивание минер. сырья.

Объемные дефекты – поры, объемные включения примесных твердых фаз. Образуются в кристаллах, полученных в неравновесных условиях, в результате, напр., ассоциации вакансий или примесных атомов. Наличие трехмерных Д., как правило, нежелательное явление, резко ухудшающее св-ва кристаллов. Однако в ряде случаев такие Д. специально создают в поликристаллич. материалах для предотвращения их рекристаллизации (напр., введение дисперсного W в порошкообразные прессовки).

Поскольку важнейшие св-ва монокристаллов и поликристаллич. материалов являются структурно-чувствительными, т. е. определяются наличием определенного рода Д., разработаны методы, позволяющие получать как монокристаллы с миним. концентрацией Д., так и материалы с заданным типом и концентрацией Д. Необходимый уровень концентрации точечных Д. в кристаллах можно обеспечить, кроме допирования, обработкой их в атмосфере, содержащей собственные атомы структуры при фиксированиом парциальном давлении паров, изменением условий кристаллизации, путем пластич. деформации или, наоборот, отжигом. Облучение, воздействие электрич. или магнитным полем, хим. обработка кристалла также м. б. использованы в качестве способов получения дефектов. Можно устранить образование нежелательных Д., намеренно создавая в кристалле безвредные с точки зрения техн. св-в Д. Напр., прозрачную керамику на основе ZrO_2 удалось получить, легируя последний V_2O_3 и создавая тем самым структуру с высокой концентрацией Д., являющуюся энергетически более выгодной, чем структура с внутр. порами, межкристаллитными границами и дислокациями.

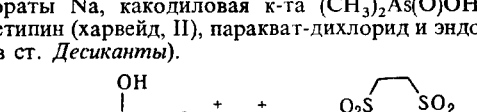
Лит Хенней Н, Химия твердого тела, пер с англ, М, 1971, Третьяков Ю Д, Твердофазные реакции, М, 1978, Современная кристаллография, т 2, М, 1979, Болдырев В В, Ляхов Н З, Чупахин А П, Химия твердого тела, М, 1982, Вест А, Химия твердого тела, пер с англ, ч 1–2, М, 1988.

В В Болдырев

ДЕФЛЕГМА́ЦИЯ, см *Ректификация*.

ДЕФОЛИА́НТЫ (от лат. de- – приставка, означающая удаление, и folium – лист), пестициды, ускоряющие опадение листьев у растений. Действие Д. связано с интенсивным образованием в растении этилена – природного регулятора роста, способствующего формированию у листьев отделительного слоя.

Число Д., используемых на практике, невелико. В СССР на 1986–90 разрешены $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ca(ClO_3)_2$ в смеси с $CaCl_2$, гидрел (ф-ла I). В мировой ассортимент входят также фолекс $(C_4H_9S)_3P$, бутифос $(C_4H_9S)_3PO$, 2-хлорэтилфосфоновая к-та (этефон) $ClCH_2CH_2P(O)(OH)_2$, хлорат и бораты Na, какодиловая к-та $(CH_3)_2As(O)OH$, $CaCN_2$, диметипин (харвейд, II), паракват-дихлорид и эндотал (ф-лы см. в ст. *Десиканты*).



I

II

Д. используют для предуборочной обработки хлопчатника (как правило, на стадии раскрытия 1–4 коробочек) с целью ускорения раскрытия коробочек и облегчения машинной уборкн Нормы расхода Д 0,5–12 кг/га Наиб. распространенный способ применения авиаопрыскивание водиыми р-рами или дисперснями Д. В иебольших масштабах Д. используют для обработки виноградной лозы, сои, томатов, а также для подготовки саженцев плодовых деревьев к перезимовке. При более высоких дозах или позднем применении на нек-рые культуры Д. могут действовать также как десикаиты, при раннем применении – как *гербициды* (этефон и гидрел – как регуляторы роста).

Порядок применения Д. строго регламентирован во избежание опасиого загрязнения окружающей среды (см. *Пестициды*).

Лит Стонов Л Д, Дефолианты и десиканты, 2 изд, М., 1973; Зубкова Н. Ф, Стонов Л. Д., Физиологические особенности действия дефолиантов, М., 1977 (НИИТЭХИМ), Ware G. W., Pesticides theory and application, S F, 1983, p 112–14

Г С Швиндлерман

ДЕФОРМА́ЦИЯ механическая (от лат. deformatio – искажение), изменение относит. расстояния между двумя произвольно выбранными точками в теле. В твердых телах Д. приводит к изменению формы или размеров тела целиком или его части, в жидкостях и газах – к течению. Осн. виды Д. – растяжение, сдвиг, кручение, изгиб, сжатие (одноосное или всестороннее). Термин «Д.» относят как к процессу, протекающему во времени, так и к его результату, выражаемому величиной, к-рая характеризует относит. изменение размеров или формы любого мысленно выделенного элемента тела. Различают упругую Д., полностью исчезающую после удаления вызвавшей ее нагрузки, пластическую, или Д. вязкого течения, к-рая остается после снятия вызвавшего ее внеш. воздействия; вязкоупругую, или запаздывающую, к-рая медленно и частично уменьшается после снятия нагрузки под действием протекающих в теле релаксац. процессов. Все реальные твердые тела, в к-рых доминируют упругие Д., обладают и пластич. св-вами. Однако обычно твердые тела можно считать упругими, пока нагрузка не превысит некоторого предела; тогда тело либо разрушается, либо становится заметной пластич. Д. Для жидкостей определяющую роль играют пластич. Д., хотя всегда можно установить в них существование упругих Д. Для газов объемная Д. является упругой, а сдвиговая – необратимой.

Д. измеряют в относит. единицах. Для твердых тел, в к-рых доминируют упругие Д., в области достаточно малых Д. (порядка 0,1) выполняется *Гука закон*. Для эластомеров характерны большие упругие Д., наз. высокоэластическими (см. *Высокоэластическое состояние*); они достигают 8–12 единиц; пластич. Д. могут быть неограниченно велики.

Теория Д. основана на предположении о сплошности как тела в целом, так и его любых элементарных объемов. Пусть при Д. смещение нек-рой точки А с радиус-вектором $\boldsymbol{r}(x, y, z)$ в точку с радиус-вектором $\boldsymbol{r}'(x', y', z')$ определяется вектором смещения $\boldsymbol{u}$, так что $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{r} + \boldsymbol{u}$. Д. бесконечно малой окрестности к.-л. точки А определена, если известны изменения бесчисл. множества расстояний от этой точки до всех соседних точек. (Эти изменения расстояний определяют к тому же и изменения при Д. углов между направлениями от точки А к любым двум соседним точкам.)

Пусть радиус-вектор к -л. соседней точки В есть $\boldsymbol{r} + d\boldsymbol{r}$, к-рый после Д. переходит в радиус-вектор $\boldsymbol{r}' + d\boldsymbol{r}'$, так что $d\boldsymbol{r}' = d\boldsymbol{r} + d\boldsymbol{u}$. Расстояние от исходной точки А до соседней точки В перед Д. было: $dl = (d\boldsymbol{r}, d\boldsymbol{r})^{1/2}$, после Д. – $dl' = (d\boldsymbol{r}', d\boldsymbol{r}')^{1/2}$, так что $dl'^2 = dl^2 + 2(d\boldsymbol{u}, d\boldsymbol{r}) + (d\boldsymbol{u}, d\boldsymbol{u})$; скобки обозначают скалярное произведение векторов. При учете того, что $d\boldsymbol{u} = \sum_k (\partial \boldsymbol{u}/\partial x_k)\, dx_k$, $(x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z)$ из этого соотношения следует:

$$dl'^2 - dl^2 = \sum_{i,k} 2\varepsilon_{ik}\, dx_i\, dx_k,$$

где $$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \sum_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right)$$

Величины ε_{ii} позволяют судить об относит удлинениях (растяжениях или сжатиях) вдоль направлений по соответствующим координатным осям, а $\varepsilon_{ik}\,(i \neq k)$ – о сдвигах, т е. малых деформациях без изменения объема. Для малых

Д последним членом в скобках можно, как правило, пренебречь Шесть величин ε_{11}, ε_{22}, ε_{33}, $\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}$, $\varepsilon_{13}=\varepsilon_{31}$ и $\varepsilon_{23}=\varepsilon_{32}$ образуют тензор малой Д, к-рый полностью определяет деформированное состояние тела Конечная (большая) Д тела определяется более сложными выражениями для компонент тензора

Механизм Д во всех случаях связан с изменением взаимного расположения составляющих тело частиц в-ва Д эластомеров происходит в осн в результате изменений конформации макромолекул и связана преим с изменением энтропии системы Пластич Д кристаллич тел происходит по механизму движения дефектов, гл обр скольжения дислокаций, а в случае поликристаллов – путем скольжения по границам зерен Течение жидкостей обусловлено относит перемещением молекул

Лит Ландау Л Д Лифшиц Е М Теоретическая физика, т 7 Теория упругости 4 изд М 1987 *А Я Малкин*

ДИАГРА́ММА СОСТА́В – СВО́ЙСТВО, графич изображение зависимости между составом физ -хим системы и величиной к -л ее физ св-ва – электрич проводимости, плотности, вязкости, показателя преломления и т п Т-ру и давление при построении Д с – с обычно принимают постоянными Для двойных (бинарных) систем Д с – с изображают на плоскости, откладывая по оси абсцисс состав, по оси ординат – численное значение рассматриваемого св-ва Д с – с тройных систем трехмерны Состав обычно изображают в виде равностороннего треугольника, наз концентрационным, его вершины соответствуют компонентам, точки на сторонах – составам двойных систем, точки внутри треугольника – составам тройной системы Величину св-ва откладывают на перпендикулярах к плоскости треугольника, получая диаграмму в виде поверхности св-ва Обычно рассматривают ортогональные проекции сечений таких днаграмм на плоскость концентрац треугольника (см *Многокомпонентные системы*)

Состав системы выражают массовой, объемной или молярной долей компонентов, при этом предпочтение отдают такому способу выражения концентрации, при к-ром данное св-во является линейной (аддитивной) ф-цией состава Так, для идеальных газовых смесей и жидких р-ров плотность является линейной ф-цией состава при выражении последнего в объемных долях компонентов При неаддитивности св-ва на кривой, изображающей его зависимость от состава, могут появиться экстремумы и точки перегиба Признаком хим взаимод между компонентами системы с образованием устойчивого (не диссоциирующего) хим соед является появление на кривой св-во – состав сингулярной точки, в к-рой первая производная св-ва по составу терпит разрыв непрерывности Системы с образованием частично диссоциирующих соед не имеют сингулярных точек на кривых состав – св-во Экстремумы на кривых состав – св-во могут появиться и в отсутствие хим взаимод между компонентами, в особенности если св-ва компонентов близки друг к другу Пример азеотропные точки на кривых т-ра кипения – состав при постоянном давлении (см *Азеотропные смеси*)

С помощью Д с с изучают процессы, происходящие в равновесных системах, преим однофазных жидких или твердых Так, в жидких р-рах осн процессы распад ассоциатов, образованных однотипными молекулами (напр, молекулами спирта, между к-рыми имеется водородная связь), образование сольватов (гидратов), хим р-ции обмена, напр этерификация в смесях спиртов с орг к-тами, образование ионных пар, напр $[R_3NH^+][R'COO^-]$ при взаимод третичных аминов с карбоновыми к-тами, распад ионных пар В металлич сплавах с помощью Д с с изучают образование интерметаллич соед, определяют границы существования твердых р-ров

Выбор измеряемого св-ва определяется характером изучаемого процесса Так, о распаде ионных пар в р-рах неэлектролитов правильнее всего судить по значениям электрич проводимости, об образовании или разрыве хим связей по данным мол спектроскопии или ЯМР, об образовании интерметаллич фаз – по значениям электрич проводимости или твердости При исследовании взаимод двух в-в А и В часто изучают не непосредственно св-во двойной системы АВ, а св-во серии р-ров А и В в инертном р-рителе, к-рые отличаются друг от друга отношением концентраций c_A/c_B, но имеют постоянную суммарную молярную концентрацию $c_A+c_B=\text{const}$ (метод изомолярных р-ров, или метод Остромысленского – Жоба) По данным абсорбц спектроскопии определяют, напр, стехиометрич состав комплексных соед, образующихся в р-рах, при этом по оси ординат откладывают оптич плотность р-ра при длине волны, на к-рой происходит макс изменение плотности в зависимости от молярного отношения, по оси абсцисс – молярное отношение c_A/c_B

Д с – с широко применяют в металлургии, галургии, при изучении смесей орг в-в и процессов их разделения Они позволяют выяснить характер взаимод между компонентами системы, условия образования, состав и св-ва образующихся соед, не выделяя их из системы Д с – с являются основой физ -хим методов в аналит химии

Лит Аносов В Я, Озерова М И Фиалков Ю Я, Основы физико химического анализа, М, 1976 См также лит при статьях *Диаграмма состояния Физико-химический анализ* *В А Михайлов*

ДИАГРА́ММА СОСТОЯ́НИЯ (фазовая диаграмма), графич изображение всех возможных состояний термодинамич системы в пространстве осн параметров состояния т-ры T, давления p и состава x (обычно выражаемого молярными или массовыми долями компонентов) Для сложных систем, состоящих из многих фаз и компонентов, построение Д с является единственным методом, позволяющим на практике установить, сколько фаз и какие конкретно фазы образуют систему при данных значениях параметров состояния Каждое реально существующее состояние системы на Д с изображается т наз фигуративной точкой, областям существования одной фазы отвечают участки пространства (на трехмерных Д с) или плоскости (на двухмерных Д с), условиям сосуществования фаз – соотв пов-сти или линии, изменение фазового состояния системы рассматривается как движение фигуративной точки на Д с Анализ относит расположения объемных участков, пов-стей, линий и точек, к-рые образуют Д с, позволяет однозначно и наглядно определять условия фазового равновесия, появления в системе новых фаз и хим соед, образования и распада жидких н твердых р-ров и т п

Д с используют в материаловедении, металлургии, нефтепереработке, хим технологии (в частности, при разработке методов разделения в-в), произ-вах электронной техники и микроэлектроники и т п С ее помощью определяют направленность процессов, связанных с фазовыми переходами, осуществляют выбор режимов термообработки, отыскивают оптимальные составы сплавов и т п

Теоретич основами построения и интерпретации Д с равновесных систем являются 1) условие *фазового равновесия*, согласно к-рому хим потенциалы μ_i каждого i-го компонента во всех фазах при равновесии равны, 2) условие *химического равновесия*, согласно к-рому сумма хим потенциалов вступающих в р-цию в-в при равновесии равна аналогичной сумме для продуктов р-ции, 3) *фаз правило* Гиббса, согласно к-рому число компонентов K, число фаз Φ и вариантность системы v (т е число независимых параметров состояния, к-рые можно в определенных пределах изменять без изменения числа и природы фаз) связаны соотношением $v=K-\Phi+2$ Цифра 2 означает, что учитываются только два интенсивных параметра состояния – т-ра и давление Если учитываются и др параметры, напр напряженности электромагнитного или гравитационного полей, вариантность системы соотв увеличивается Различают нонвариантные ($v=0$), моновариантные ($v=1$), дивариантные ($v=2$) и т д состояния (равновесия), 4) правило о соприкасающихся пространствах состояния, согласно к рому если два разных пространства состояния (поля в случае плоской диаграммы) соприкасаются по линии, то они разли-

чаются между собой на одну фазу, если поля соприкасаются в точке, то состояния различаются на две фазы.

Для построения Д. с. расчетным путем необходимо знать зависимости хим. потенциалов всех компонентов системы от T, p и состава фаз. Приближенные методы расчета с применением ЭВМ интенсивно развиваются, в частности, для многокомпонентных сплавов. Однако пока Д. с. строят на основе эксперим. данных, получаемых гл. обр. *термическим анализом*, к-рый позволяет определять зависимости т-р плавления или кристаллизации от состава, а также изучением равновесий жидкость–пар и жидкость–жидкость. Широко используют рентгеновский фазовый анализ, данные о микроструктуре затвердевших расплавов, измерения физ. св-в фаз (см. *Диаграмма состав–свойство*). Изучение Д. с. составляет осн. содержание *физико-химического анализа*.

Однокомпонентные системы

Однокомпонентной системой является любое простое в-во или хим. соед., обладающее строго определенным составом в газообразном, жидком и твердом состояниях. Д. с. обычно строят на плоскости в координатах T–p (рис. 1). Фазовые поля (области существования) пара V, жидкости L и твердой фазы S дивариантны, т.е. допускают одновременное изменение двух параметров состояния – T и p. Двухфазное равновесие между жидкостью и паром изображается кривой кипения (или испарения) *1*, между жидкостью и

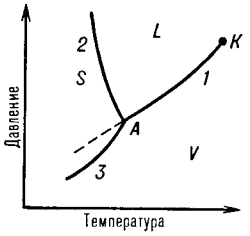


Рис. 1 Диаграмма состояния однокомпонентной системы. S, L и V соотв. области существования твердой, жидкой и паровой фаз; *1*, *2* и *3* кривые кипения (испарения), плавления и возгонки (сублимации) соотв., K критич. точка; A тройная точка.

кристаллами – кривой плавления *2*, между кристаллами и паром – кривой возгонки (или сублимации) *3*. Все двухфазные равновесия моновариантны, т. е. не нарушаются при произвольном изменении только одного из параметров, T или p; при этом значение другого определяется из Д. с. Кривая кипения *1* характеризует зависимость давления насыщенного пара в-ва от т-ры или зависимость т-ры кипения в-ва от внеш. давления. Со стороны повышенных T и p эта кривая заканчивается в критич. точке K, где исчезает различие в св-вах между жидкостью и ее паром (подробнее см. ст. *Критическое состояние*). Жидкость может находиться в переохлажденном состоянии (пунктирная линия на рис. 1). Аналогично кривая плавления характеризует зависимость т-ры плавления от внеш. давления, кривая возгонки – температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым в-вом. На рис. 1 ход кривой плавления соответствует повышению т-ры плавления с ростом давления, однако возможно и понижение т-ры плавления с давлением (см. *Клапейрона–Клаузиуса уравнение*). Все три кривые моновариантных фазовых равновесий сходятся в *тройной точке* A, отвечающей параметрам состояния, при к-рых находятся в нонвариантном равновесии три фазы.

Д. с. усложняется, если в-во в твердом состоянии может существовать в разл. кристаллич. модификациях. Каждой модификации отвечает свое фазовое поле. Линии моновариантных равновесий, разграничивающие эти поля, наз. кривыми превращений.

Двойные системы

Состояние двойной системы определяется тремя независимыми параметрами T, p и содержанием x одного из компонентов, поэтому Д. с. такой системы трехмерна. Обычно принимают постоянными T или p и рассматривают соответствующие плоские сечения Д. с., называемые соотв

изотермич. ($p - x$) или изобарными ($T - x$) Д. с. В конденсир. системах роль давления сравнительно невелика и в качестве параметров состояния обычно выбирают T и состав (концентрацию одного из компонентов).

Диаграммы плавкости. Такие Д. с. служат для установления условий равновесия между твердыми и жидкими фазами. Рассмотрим их осн. типы. Простейший вариант соответствует случаю, когда компоненты А и В образуют одну жидкую фазу (расплав или р-р), при охлаждении к-рой только выделяются (кристаллизуются) индивидуальные в-ва (не образуются ни твердые р-ры, ни хим. соед.). На Д. с. (рис. 2) линия, изображающая зависимость

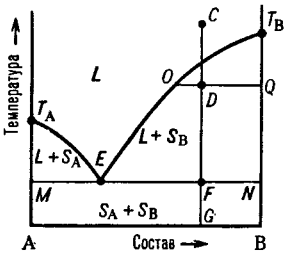


Рис. 2. Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты к-рой А и В не образуют твердых р-ров. L – область существования жидкости (расплава), $(L+S_A)$ и $(L+S_B)$ области сосуществования жидкой фазы и твердых А и В соотв.; (S_A+S_B) область существования мех. смеси твердых А и В. T_AET_B и MEN – линии ликвидуса и солидуса соотв., E – эвтектич. точка, C, D, F, G, O и Q фигуративные точки (пояснения в тексте).

от состава т-ры начала выделения из жидкой фазы твердого компонента (начала равновесной кристаллизации), наз. линией ликвидуса. Она состоит из двух ветвей T_AE и T_BE, отграничивающих фазовое поле жидкости L от полей сосуществования жидкой фазы с твердыми А и В соотв. (поля $L+S_A$ и $L+S_B$). Линия, изображающая зависимость от состава т-ры окончания равновесной кристаллизации при охлаждении (или начала плавления при нагр.), наз. линией солидуса. Ниже нее расположено фазовое поле S_A+S_B твердого состояния системы, отвечающее условиям сосуществования двух твердых фаз.

Происходящие в системе фазовые изменения описываются след. образом. При охлаждении жидкой фазы, напр. из начального состояния C, фигуративная точка системы в целом движется вниз вдоль прямой CG. В точке ее пересечения с линией ликвидуса начинается кристаллизация компонента В, система становится двухфазной и дивариантной или, поскольку давление фиксировано, условно моновариантной. По мере кристаллизации В жидкость обогащается компонентом А, ее состав изменяется по ветви ликвидуса и по достижении системой состояния, изображаемого, напр., фигуративной точкой D, жидкой и твердой фазам соответствуют фигуративные точки O и Q. Прямые, соединяющие фигуративные точки двух находящихся в равновесии фаз, наз. нодами (или коннодами); горизонтальные ноды, подобные OQ, можно провести через любые точки фазовых полей, отвечающих гетерог. состояниям системы. При выражении состава в массовых (молярных) долях отношение отрезков OD и DQ пропорционально отношению масс (чисел молей) твердой и жидкой фаз (т. наз. правило рычага). Оно позволяет рассчитать по Д. с. относительные кол-ва фаз при любой т-ре, чтобы, напр., определить полноту кристаллизации или степень извлечения данного компонента из жидкой фазы в твердую.

В точке F пересечения прямой CG с линией солидуса начинается кристаллизация компонента А. Система становится трехфазной (жидкость и две твердые фазы А и В) и моновариантной (условно нонвариантной), т.е. при постоянном давлении совместная кристаллизация двух твердых фаз (т. наз. эвтектич. кристаллизация) протекает при постоянных т-ре и составе жидкой фазы, отвечающих координатам эвтектич. точки E После завершения эвтектич. кристаллизации система состоит из двух твердых фаз и является дивариантной (условно моновариантной). В обсуждаемом случае система после затвердевания состоит из относительно крупных кристаллов В и мелкодисперсной смеси совместно возникших при эвтектич. кристаллизации кристаллов А и В; такую смесь наз. эвтектикой Если

исходная жидкость имела эвтектич. состав, продукт ее затвердевания – мелкодисперсная эвтектика без примеси крупных кристаллов к.-л. из компонентов. При нагр. смеси твердых А и В описанные явления протекают в обратной последовательности: изотермич. образование жидкости эвтектич. состава вплоть до исчерпания к.-л. из твердых компонентов и растворение в жидкости оставшегося твердого компонента при дальнейшем повышении т-ры, к-рое завершается по достижении фигуративной точкой системы линии ликвидуса.

Второй тип диаграммы характерен для случая ограниченной р-римости компонентов в твердом состоянии. Твердый р-р В в А (обозначается α-раствор) образуется лишь до определенной концентрации В, твердый р-р А в В (β-раствор) – лишь до определенной концентрации А. Для таких систем возможны два случая трехфазного равновесия: 1) эвтектич. равновесие жидкого расплава состава E, твердого р-ра α, концентрация к-рого соответствует точке M, и твердого р-ра β, концентрация к-рого соответствует точке N, при эвтектич. т-ре, к-рая, как правило, ниже т-р плавления T_A и T_B обоих компонентов (рис. 3). При охлаждении затвердевшей смеси ниже линии солидуса MN происходит изменение концентраций твердых р-ров α и β соотв. по линиям MF и NG, к-рые дают температурную зависимость растворимости в твердом состоянии В в А и А в В. 2) Равновесие при т-ре T_p, к-рая является промежуточной между т-рами плавления T_A и T_B. Если, напр., т-ра начала кристаллизации расплава с высоким содержанием А выше T_A (рис. 4), а с высоким содержанием В – ниже T_B, линия ликвидуса состоит из двух ветвей T_AP и T_BP, соответствующих кристаллизации твердых р-ров α и β. Эти ветви пересекаются в т. наз. перитектич точке P – фигуративной точке жидкой фазы, к-рая может равновесно сосуществовать одновременно с двумя твердыми р-рами α и β, составы к-рых определяются точками M и N. Линия солидуса состоит из трех ветвей: T_AM, MN и NT_B. При охлаждении двухфазной системы ($L+\beta$) до перитектич. т-ры T_p в системе появляется третья фаза – р-р α. При протекании перитектич превращения (фазовой р-ции) жидкость (расплав) + твердый р-р β ⇄ ⇄ твердый р-р α система моновариантна, или условно нонвариантна, т. е. при данном давлении равновесие возможно лишь при постоянных т-ре и составах каждой из фаз. Если после окончания перитектич р-ции остается избыток жидкой фазы, система переходит в двухфазное поле ($L+\alpha$). При дальнейшем охлаждении происходит кристаллизация твердого α-раствора. Послед. понижение т-ры (ниже линии MF) приводит к тому, что однородный твердый α-раствор становится неустойчивым и, распадаясь, выделяет нек-рое кол-во β-раствора, состав к-рого отвечает линии NG. Если после окончания перитектич. р-ции полностью исчезает жидкая фаза, система переходит в двухфазное поле α + β; по мере снижения т-ры составы α- и β-растворов изменяются в соответствии с ходом линий MF и NG.

Возможны и др. трехфазные равновесия, напр. при наличии у одного из компонентов полиморфных модификаций, когда все три сосуществующие фазы являются твердыми. Полиморфная модификация γ может участвовать в т. наз. эвтектоидном превращении $\gamma \rightleftarrows \alpha + \beta$ или в перитектоидном превращении $\gamma + \alpha \rightleftarrows \beta$, в принципе аналогичных рассмотренным выше эвтектич. и перитектич. превращениям. При метатектическом превращении модификация γ при охлаждении распадается на твердую и жидкую фазы: $\gamma \rightleftarrows \alpha + L$.

Третий тип диаграммы описывает состояния двойной системы, компоненты к-рой А и В образуют устойчивое хим. соед., к-рое не разлагается вплоть до т-ры плавления и переходит в жидкую фазу того же состава, т. е. плавится конгруэнтно В точке плавления, соответствующей стехиометрич. составу A_mB_n, на линии ликвидуса имеется сингулярный максимум (рис. 5); это значит, что линия $D-A_mB_n$ разделяет систему на две подсистемы. На диаграмме максимуму отвечает излом (показан пунктиром на рис. 5) В каждой из подсистем взаимод. между компонентами, соотв. А и A_mB_n, В и A_mB_n, может быть представлено диаграммами эвтектич или перитектич. (или любого другого) типа.

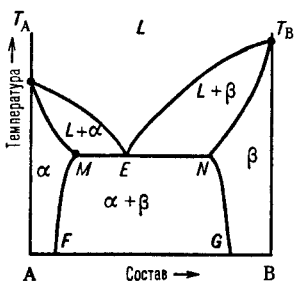


Рис 3 Диаграмма плавкости двойной системы эвтектич типа с ограниченными твердыми р-рами L, α и β области существования жидкой фазы (расплав) и твердых р-ров В в А и А в В соотв., ($L+\alpha$) и ($L+\beta$) – области сосуществования жидкой фазы и твердых р-ров α и β соотв., (α + β) – область сосуществования двух твердых р-ров T_AET_B и MEN – линии ликвидуса и солидуса соотв., E – эвтектич точка.

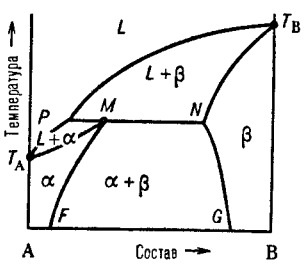


Рис 4 Диаграмма плавкости двойной системы перитектич типа P – перитектич точка, остальные обозначения те же, что и на рис 3

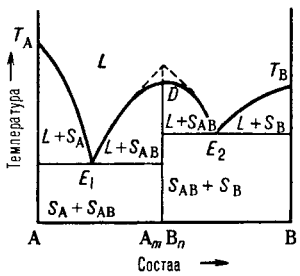


Рис 5 Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты к-рой А и В образуют конгруэнтно плавящееся хим соед A_mB_n, D – сингулярный максимум, E_1 и E_2 – эвтектич точки, остальные обозначения те же, что и на рис 3 и 4

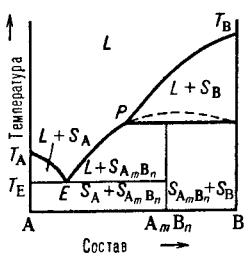


Рис 6 Диаграмма плавкости двойной системы, компоненты к-рой А и В образуют инконгруэнтно плавящееся хим соед A_mB_n, обозначения те же, что и на рис 4 и 5

Если соед A_mB_n частично диссоциировано в жидкой фазе, максимум на кривой ликвидуса несколько сглажен в соответствии со степенью диссоциации. Если соед. A_mB_n диссоциирует и в твердом состоянии, то сглаженный максимум будет и на линии солидуса. Однако независимо от вида максимума, общий характер фазового равновесия в системе определяется характером взаимод соед. A_mB_n с компонентами А и В.

Четвертый тип диаграмм Компоненты А и В образуют хим соед, разлагающееся ниже т-ры плавления (т. наз. инконгруэнтное плавление) Напр., при охлаждении жидкости (расплава) до нек-рой т-ры T_p (рис. 6) кристаллизуется только компонент В; при T_p происходит перитектич р-ция с образованием хим соед A_mB_n в твердом состоянии, т е р-ция твердая фаза S_B + расплав перитектич. состава ⇄ твердая фаза $S_{A_mB_n}$. Если при этом в твердой фазе компонент В имеется в избытке, в результате

перитектич. р-ции исчезает жидкая фаза и при дальнейшем охлаждении ииже T_p остается смесь двух твердых фаз S_B и $S_{A_mB_n}$. Если же в твердой фазе компонента В недостает, в результате р-ции исчезают кристаллы В и жидкость при дальнейшем охлаждении выделяет кристаллы соед. A_mB_n, изменяя свой состав по линии ликвидуса PE. При т-ре T_E происходит эвтектич. кристаллизация A_mB_n и А. Возможны и др. варианты диаграммы. Описанные типы диаграмм плавкости могут усложняться из-за полиморфизма как компоиентов А и В, так и соед. A_mB_n.

Диаграммы растворимости. При отсутствии в системе твердых фаз Д. с. состоит из области существования одной жидкой фазы (т. наз. области гомогенности) и области сосуществования двух насыщенных жидких р-ров разного состава, образующих несмешивающиеся друг с другом слои (рис. 7). Кривая, разделяющая эти области, наз. бинодалью. Так, при т-ре T_1 в равновесии находятся р-р компонента В в А (его состав отвечает точке C) и р-р А в В (его состав отвечает точке D). Если однородный р-р 1 охладить до т-ры T_1, он распадется на две жидкие фазы.

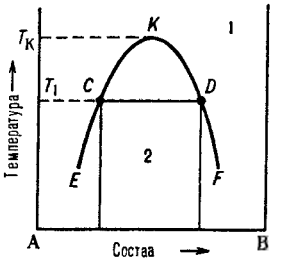


Рис. 7 Диаграмма растворимости двойной системы, компоненты к-рой А и В ограниченно растворимы друг в друге; 1 область существования однородного р-ра, 2 область сосуществования двух насыщенных р-ров; $ECKDF$ – бинодаль, CD нода, K верхняя критич. точка растворимости.

Обычно при повышении т-ры взаимная растворимость жидкостей увеличивается, поэтому по своим св-вам оба насыщенных р-ра, составы к-рых изменяются по отрезкам бинодали EK и KF, сближаются. Наконец, при т-ре T_K различие между ними исчезает; эта т-ра наз. критической т-рой растворимости (смешения), выше нее может существовать лишь одна жидкая фаза. Большинство систем с расслоением р-ров характеризуются только одной критич. т-рой р-римости, чаще всего верхней, т. е. на Д. с. имеют незамкнутую снизу бинодаль. Если в таких системах не образуются хим. соед., область сосуществования двух жидких фаз ограничена снизу кривой кристаллизации одиого из компонентов при т-ре превращения жидкая фаза 1 ⇄ жидкая фаза 2 + твердая фаза. Такое трехфазное равновесие наз. монотектическим; оно по своей термодинамич. природе аналогично эвтектическому или эвтектоидному. При синтектическом трехфазном равновесии две жидкие фазы взаимодействуют с образованием твердого соед. Такое равновссие аналогично перитектическому.

В нек-рых системах бинодаль имеет форму замкнутой кривой (овал), т. е. система имеет две т-ры смешения верхнюю и нижнюю.

Диаграмма равновесия жидкость пар. При p = = const каждому составу жидкой смеси отвечает определенная т-ра равновесия с паром и определенный состав пара, отличающийся, как правило, от состава жидкой смеси. На Д. с. (рис. 8, *а*) кривые кипения и конденсации изображают зависимости т-р начала кипения и кондеисации от состава и отделяют поля жидкости L и пара V от поля $(L + V)$ гетерог. состояний жидкость пар. На кривой кипения м. б экстремум: максимум (рис. 8,*б*) или минимум (рис. 8, *в*); в этих точках кривая кипения касается кривой конденсации, т. е. составы равновесных жидкости и пара совпадают Жидкие смеси такого состава полностью выкипают, подобно чистым жидкостям, при постоянной т-ре без изменения состава (см. *Азеотропные смеси*). Д. с., описывающие равновесия двухкомпонентных твердых р-ров с жидкими р-рами и жидких р-ров с паром, подобны

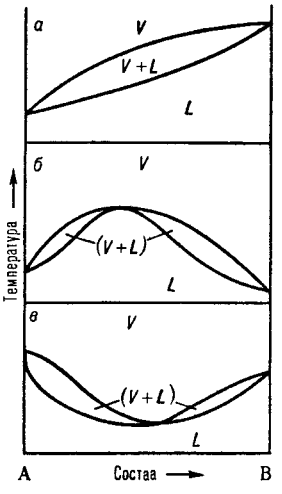


Рис. 8 Диаграммы состояния двойной системы, описывающие равновесие жидкость пар. L и V области существования жидкости и пара соотв., $(L+V)$ область сосуществования жидкой и паровой фаз; *а* система без азеотропной точки; *б* и *в* два типа азеотропных смесей

Тройные системы

Состояния тройных систем однозначно определяются четырьмя независимыми параметрами: T, p и молярными (массовыми) долями двух компонентов (доля третьего компонента определяется из условия равенства единице суммы долей всех компонентов). Поэтому при построении Д. с. тройных систем один из независимых параметров (p или T) или два (p и T) фиксируют и рассматривают пространственные изобарные или изотермич. диаграммы или плоские изобарно-изотермич. диаграммы, соответствующие одному из сечений пространственной Д. с. Каждому составу тройной смеси отвечает определенная точка на плоскости составов. Область возможных составов тройных систем наз. композиционным треугольником или треугольником составов. В системе прямоугольных координат он представляет собой прямоугольный равнобедренный треугольник, вершины к-рого отвечают компонентам А, В и С, а стороны – двойным смесям АВ, ВС и СА. Более распространено использование равностороннего композиц. треугольника. В этом случае все компоненты равноправны, а за начало координат можно с равным основанием принять любую из его вершин (см. *Многокомпонентные системы*).

Для построения пространств. изобариой или изотермич. Д. с. по координатиой оси, перпендикулярной композиц. треугольнику, откладывают соотв. T или p. При этом фигуративные точки системы в целом и ее трехкомпонентных фаз оказываются расположенными внутри трехгранной призмы, грани к-рой изображают двойные системы, ребра – однокомпонентные системы. На рис. 9, *а* изображена простейшая диаграмма плавкости тройной системы, компоненты к-рой А, В и С не образуют друг с другом твердых р-ров и (или) хим. соед. и не расслаиваются в жидком состоянии (неограниченно взаимно растворимы). Пов-сть т-р начала кристаллизации тройных расплавов (пов-сть ликвидуса) состоит из трех полей $T_AE_1EE_3$, $T_BE_1EE_2$ и $T_CE_2EE_3$, отвечающих кристаллизации А, В и С соотв. и разделенных тремя пограничными кривыми E_1E, E_2E и E_3E Ортогональные проекции пограничных линий на композиц. треугольник образуют т наз. плоскую диаграмму плавкости тройной системы (рис. 9, *б*) с тремя полями кристаллизации компонентов AE_1EE_3, BE_1EE_2, CE_2EE_3 Более полную информацию о системе дает плоская диаграмма с нанесенными на ней изотермами проекциями кривых пересечения пов-сти ликвидуса равноотстоящими плоскостями (рис. 9, *в*).

Рассмотрим с помощью Д. с. процессы, пронсходящие при охлаждении жидкого расплава, первоначальное состояние к-рого изображается, напр., фигуративной точкой M Поскольку вертикальная прямая, проходящая через M, пересекает поле кристаллизации В (на плоской диаграмме проекция точки M находится в поле кристаллизации В),

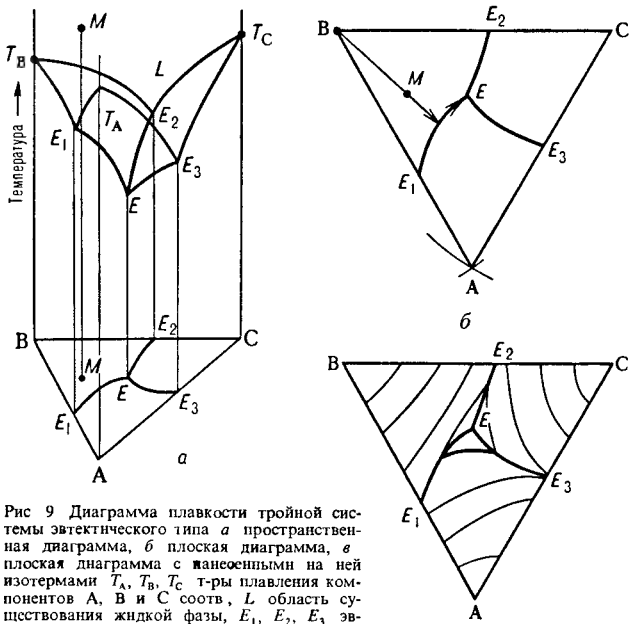


Рис 9 Диаграмма плавкости тройной системы эвтектического типа *а* пространственная диаграмма, *б* плоская диаграмма, *в* плоская диаграмма с нанесенными на ней изотермами T_A, T_B, T_C т-ры плавления компонентов А, В и С соотв, *L* область существования жидкой фазы, E_1, E_2, E_3 эвтектич точки двойных систем АВ, ВС и СА соотв, *E* тройная эвтектич точка, *M* фигуративная точка системы

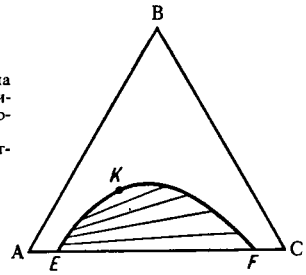


Рис 10 Изобарно-изотермич диаграмма состояния тройной системы АВС с ограниченной взаимной растворимостью компонентов А и С в жидком состоянии *EKF* бинодаль, *K* – верхняя критич точка растворимости

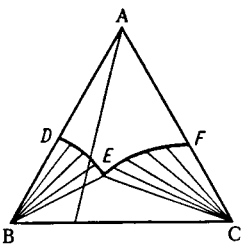


Рис 11 Изобарно-изотермич диаграмма растворимости твердых В и С в жидком растворителе А *DE* и *EF* линии растворимости (кристаллизации), *E* – эвтонич точка (эвтоника)

первым начинает кристаллизоваться именно этот компонент. Первоначально однофазная и четырехвариантная (условно трехвариантная) система становится двухфазной и трехвариантной (условно дивариантной). Соотношение кол-в А и С в расплаве при кристаллизации В не изменяется, поэтому состав жидкости в ходе кристаллизации В изменяется вдоль прямой (луча кристаллизации), проходящей через точки *M* и В в направлении удаления от вершины В. В точке пересечения луча кристаллизации с пограничной кривой E_1E начинает кристаллизоваться еще и А, система становится трехфазной (условно моновариантной). При дальнейшем охлаждении фигуративная точка жидкой фазы смещается вдоль пограничной линии E_1E по направлению к тройной эвтектич. точке *E*, в к-рой происходит кристаллизация всех трех компонентов при постоянной т-ре, завершающаяся полным затвердеванием системы. Эвтектич. т-ра отвечает условно нонвариантному равновесию всех четырех фаз. Кристаллизация тройной жидкой смеси любого состава в системе такого типа всегда заканчивается образованием тройной эвтектики, т. е. пов-стью солидуса рассматриваемой системы является горизонтальная плоскость, проходящая через точку *E*.

Обычно рассматривают изотермич. сечение изобарной пространственной диаграммы, наз. изобарно-изотермической. Если при нек-рой т-ре все три компонента – жидкости, из к-рых две ограниченно смешиваются друг с другом, на Д. с., как и в случае двойных систем, имеется область сосуществования двух жидких фаз, ограниченная бинодалью *EKF* (рис. 10). Если жидким является лишь один из компонентов, напр. вода в системе. содержащей еще две соли В и С с общим ионом, диаграмма растворимости (рис. 11) состоит из четырех полей, отвечающих одной жидкой фазе *L* (поле *ADEF*), двухфазным состояниям ($L + S_B$) (поле *DE*B) и ($L + S_C$) (поле *FE*C) с нодами, проходящими соотв. через точки В и С, и условно нонвариантному трехфазному состоянию ($L + S_B + S_C$) (поле B*E*C), в к-ром твердые В и С находятся в равновесии с насыщенным этими в-вами р-ром состава *E* к-рый наз. эвтоническим; отвечающая ему фигуративная точка наз эвтонической или эвтоникой Линии *DE* и *FE* – геометрич. место точек жидких фаз, находящихся в равновесии соотв. с твердыми В и С; они наз. линиями растворимости, или линиями кристаллизации, этих компонентов, т. к. в частном случае водных р-ров при изотермич. испарении воды, сопровождающемся движением фигуративной точки жидкости вдоль луча испарения, выходящего из вершины А, по достижении фигуративной точкой одной из этих линий начинается кристаллизация соответствующего компонента.

При образовании в тройной системе хим. соед. (двойных солей, кристаллогидратов, интерметаллич. соед. и т. п), а также твердых р-ров пространственные Д. с. и их плоские сечения усложняются. Для тройных водно-солевых систем, содержащих соли с общими ионами, при построении изобарно-изотермич. Д. с. по координатным осям (в прямоугольной системе координат) иногда откладывают не массовые или молярные доли компонентов, а молярные концентрации солей или молярную долю одной из солей в общей солевой массе и число молей воды на 100 молей солевой массы.

Разработаны спец. методы построения Д. с. для тройных систем, между компонентами к-рых возможны р-ции замещения (обмена) или вытеснения, а также для систем, содержащих четыре и более компонентов.

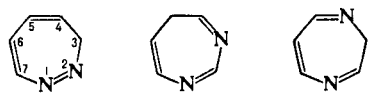
Лит Кауфман Л, Бернстейн Г, Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ, пер с англ, М, 1972, Аносов В Я, Озерова М И, Фиалков Ю Я, Основы физико-химического анализа, М, 1976, Захаров А М, Диаграммы состояний двойных и тройных систем, 2 изд, М, 1978, Новоселова А В, Методы исследования гетерогенных равновесий, М, 1980, Гтазов В М, Лазарев В Б, Жаров В В, Фазовые диаграммы простых веществ, М, 1980, Зломанов В П, *p-T-x* диаграммы двухкомпонентных систем, М, 1980, Петров Д А, Двойные и тройные системы, М, 1986

В А Михайлов

ДИАЗАМИНО́ЛЫ, см. *Азогены*.

ДИАЗЕ́НЫ, см. *Нитрены*.

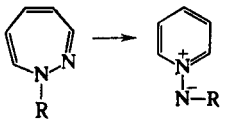
ДИАЗЕПИ́НЫ, мол. м. 94,10. Различают 1,2-, 1,3- и 1,4-Д (ф-лы I III соотв.).



Для каждого Д. возможны 4 таутомера, напр. для 1,2-Д. 1*H*-, 3*H*-(ф-ла I), 4*H*- и 5*H*-изомеры.

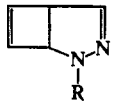
Незамещенные Д. не известны; наиб. значение имеют гидрированные Д. и бензодиазепины

1*H*-1,2-Д. в кислом р-ре протонированы по атому С-4 и изомеризуются в N-иминопиридиниевые илиды:



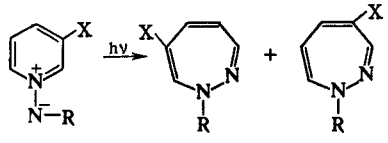
Под действием света образуют циклобутенодигидропиразолы ф-лы IV.

В присут. муравьиной и трифторуксусной к-т 1*H*-1,2-Д. димеризуются, в присут. оснований (напр., RONa) превращаются в 2-аминопиридины. Под действием $NaBH_4$ восстанавливаются в 1*H*-2,3-дигидро-1,2-Д.; гидрирование над Pd приводит к 1*H*-тетрагидро-1,2-Д.



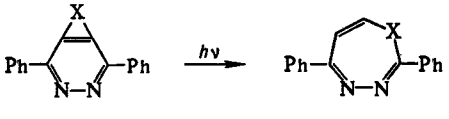
IV

Получают 1*H*-1,2-Д. фотоизомеризацией N-иминопиридиниевых илидов:



3*H*-1,2-Д. получают нагреванием β-замещенных N-тозилгидразонов ненасыщенных кетонов.

4*H*-1,2-Д. в кислой среде протонируются по атому N-1 и превращаются в смесь пиразолов и пиридинов. При нагр. 4*H*-1,2-Д. происходит сужение кольца с образованием пиридазинов. Получают взаимод. гидразина с пирилиевыми или тиопирилиевыми солями, а также фотолизом диазаноркарадиена, напр.:

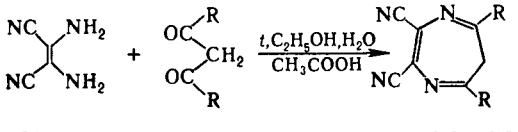


X = $C(CH_3)_2$

Все 1,2-Д. обладают св-вами диенов и присоединяют тетрацианэтилен по типу р-ции Дильса–Альдера.

1,3-Д. изучены мало. Их получают взаимод. производных имидазола с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой к-ты; тетрагидропроизводные – из бензонитрила и 1,4-диаминобутана; гексагидропроизводные – из тетраметилендиизоцианата и воды.

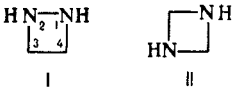
Дигидропроизводные 1,4-Д. устойчивы по отношению к дегидрированию, окислению, гидролизу. Катион дигидро-1,4-диазепиния легко вступает в р-ции электроф. замещения. Гидрирование, галогенирование, нитрование и диазосочетание идут в положение 6. 6*H*-Производные получают конденсацией 1,2-диаминоалкенов с 1,3-дикарбонильными соед., напр.:



Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 725

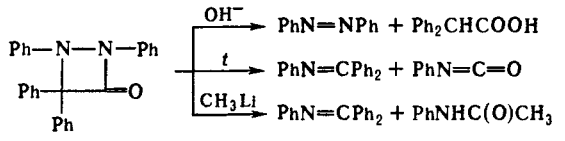
Е Н Караулова

ДИАЗЕТИДИ́НЫ, мол м. 58,08 Незамещенные 1,2- и 1,3-Д. (соотв. ф-лы I и II) в своб. виде не выделены.

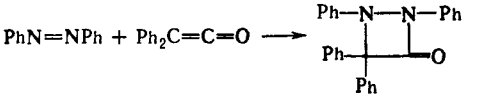


I II

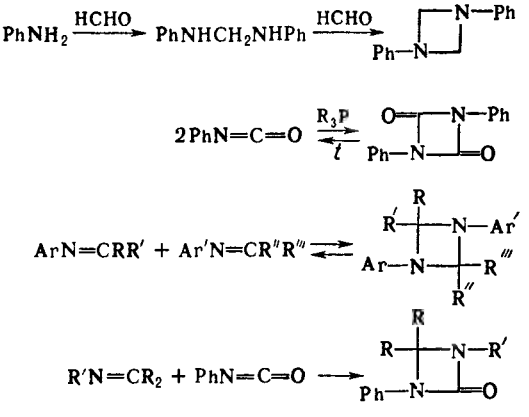
Среди производных 1,2-Д. известны гл. обр диазетидиноны. Для них характерны р-ции с раскрытием цикла.



Получают 1,2-Д. гл. обр. присоединением азосоединений к в-вам, содержащим в молекуле двойную связь C=C, напр.:



1,3-Д. образуются при взаимод. карбонильных соед. с NH_3 или первичными аминами, димеризацией изоцианатов или азометинов, а также по р-ции последних с изоцианатами, напр.:

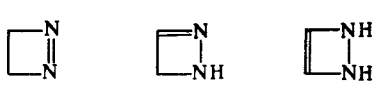


Д. используют в препаративном синтезе гетероциклов и изоцианатов. 1,3-Диазетидиноны – вулканизующие агенты в произ-ве уретановых каучуков.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 707, Livingstone R, в кн Rodd's chemistry of carbon compounds, ed by S Coffey, 2 ed, v 4, pt A, Amst.–L–N Y, 1973, p 76–79, Small ring heterocycles, pt 2 – Azetidines, β-lactones, diazetidines and diazirıdines, ed by A Hassner, N Y, 1983, p 443–545.

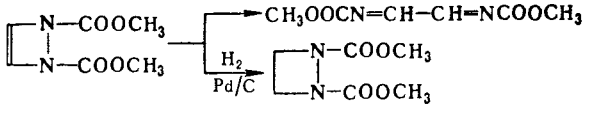
Е Г Тер-Габриэлян

1,2-ДИАЗЕТИ́НЫ, мол. м. 56,07. Существуют в виде трех изомеров: Δ^1-, Δ^2- и Δ^3-Д. (соотв. ф-лы I – III). Незамещенные Д. не известны. Производные Д. – твердые в-ва с резким запахом; тетрафтор-Δ^1-Д. – газ.



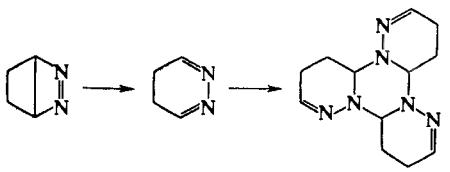
I II III

Д. при нагр. легко расщепляются с образованием азота и олефинов; термич. наиб. устойчив тетраметил-Δ^1-Д. N,N'-Диалкоксикарбонильные производные Δ^3-Д. при комнатной температуре изомеризуются в производные глиоксаля, при гидрировании образуют стабильные диазетидины, напр.:

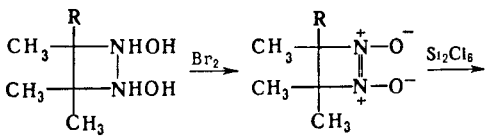


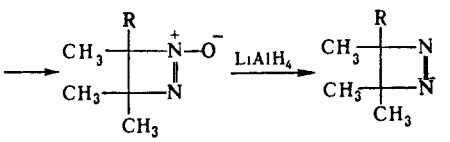
Бициклич. Δ^1-Д. при нагр. претерпевают перегруппировку с послед. образованием конденсир. гетероцикла.

38 ДИАЗИНОВЫЕ

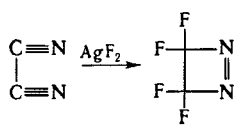


Δ^1-Д. синтезируют из α-гидроксиламиноксимов или α,β-дигидроксиламинов, напр.

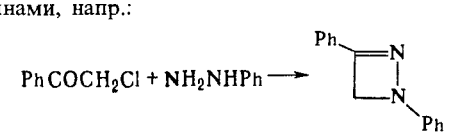




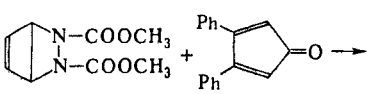
Тетрафтор-Δ^1-Д. может быть синтезирован след. образом:

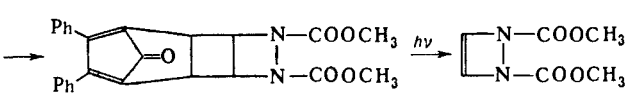


Замещенные Δ^2-Д. получают взаимод. α-галогенкетонов с гидразинами, напр.:



Диалкоксикарбонильные производные Δ^3-Д. получают по р-ции:





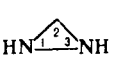
Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 8, М, 1985, с 707, The chemistry of heterocyclic compounds, ed. by A Weisberger and E C Taylor, v 42, pt 2, N Y, 1983, p. 443

П А Гембицкий

ДИАЗИ́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, см. *Азиновые красители.*

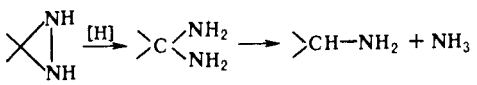
ДИАЗИРИДИ́Н (изогидразон), мол. м. 44,05; охарактеризован только в водном р-ре. 3,3-Диалкилзамещенные Д. – бесцв. кристаллы, легко р-римые в воде и спиртах. Введение алкильных заместителей к атому N снижает т-ру плавления и р-римость в воде.

Д. и его замещенные существуют гл. обр. в виде 1,2-*транс*-изомеров. Их основность ниже, чем у ациклич. аналогов гидразинов (напр., pK_a для 1,3-, 3,3-диалкил- и 1,3,3-триалкилдиазиридинов составляет 8–9,4).

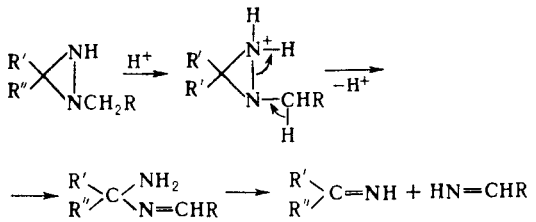


Благодаря высокой устойчивости пирамидальной конфигурации атомов N, N-алкилдиазиридины получены в оптически активной форме.

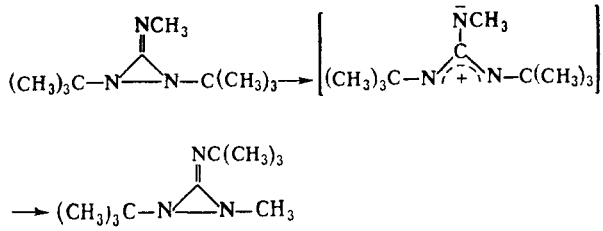
Производные Д., содержащие в кольце хотя бы одну незамещенную группу NH, вступают в р-цию Манниха по этой группе, дают устойчивые аддукты с хлоралем, формальдегидом, ацилируются ацилгалогенидами, изоцианатами, восстанавливаются на никеле Ренея или под действием $LiAlH_4$ с разрывом связи N—N, напр.:



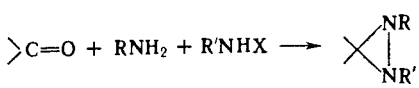
1-Ацилдиазиридины легко перегруппировываются в гидразоны. При кислотном гидролизе Д. и мн. его производных образуются гидразины; к-ты в апротонных р-рителях вызывают раскрытие цикла по связи N—N:



При взаимод диазиридинонов с $NaBH_4$ образуются формилгидразины. Диазиридинонимины при нагр. претерпевают изомеризацию, напр.:

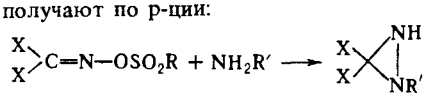


Д. и его производные обычно синтезируют взаимод. альдегидов или кетонов с амином и аминирующим реагентом:



X = Cl, OSO_2R'', R, R′ = H, Alk

Производные с электроотрицат. заместителями в положении 3 получают по р-ции:



X = CF_3 или COOR″

Осн. способ получения диазиридинонов и диазиридинониминов – циклизация N-хлор-N,N-ди-*трет*-алкилмочевин и замещенных N-хлоргуанидинов.

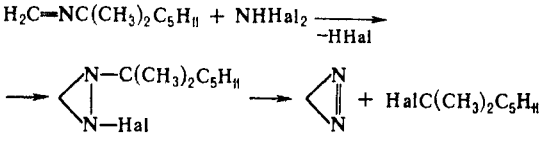
1,3,3-Триалкилдиазиридины проявляют психотропную активность. Замещенные Д., полученные на основе *транс*-дегидроандростерона, обладают гипотензивным, а N-фосфорилированные Д. цитостатич. действием.

Лит Шмитц Э, Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, пер с нем, М, 1970, с 105 70, Костяновский Р Г, Шустов Г В, «Докл АН СССР», 1977, т 232, №5, с 1081 84, Schmitz E, «Advances in Heterocyclic Chemistry», 1979, v 24, p 83 95

Г В Шустов

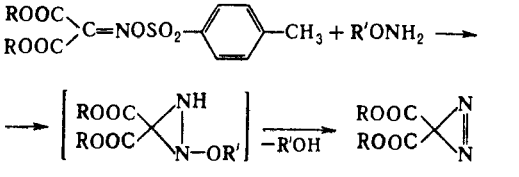
3*H*-ДИАЗИРИ́Н (циклодиазометан, диазациклопропен), мол. м. 42,04; бесцв. газ; т. кип. –14 °С; $\mu 5 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. При фотолизе перегруппировывается в диазометан. При взаимод. с реактивом Гриньяра, литийорг. соед или C_2H_5ZnI образует 1-алкилдиазиридины

Получают Д. окислением диазиридина или действием дифтор- или дихлорамина на *трет*-октилазометин:



Замещенные Д. Низшие 3-алкил-, 3,3-дифтор- и 3,3-*бис*-(трифторметил)-3*H*-диазирины - газы, 3,3-диалкил-3*H*-диазирины - жидкости, р-римые в орг. р-рителях. При УФ облучении или нагр. до ~ 160 °С алкилзамещенные распадаются на N_2 и карбены. Наиб. нестабильны 3-хлор-3-метокси-, 3-триметилсилил и 3-оксо-3*H*-диазирины; последние при комнатной т-ре распадаются с образованием кетенов - продуктов перегруппировки Вольфа. При взаимод. 3-оксо-3*H*-диазирина с гидразинами образуется 1-амино-1,2,3-триазолы, в р-циях 3,3-диалкил-3*H*-диазиринов с карбонилами Cr, Mo, W, Fe - комплексы.

Осн. способ синтеза большинства замещенных Д. - окисление диазиридинов. Эфиры 3*H*-диазирин-3,3-дикарбоновой к-ты обычно получают по р-ции:



3-Хлор(бром)-3*H*-диазирины, являющиеся источниками карбенов в разл. р-циях, получают взаимод. амидинов $RC(=NH)NH_2$ с гипогалогенитами Na в ДМСО. 3-Фтор-3*H*-диазирин синтезируют дефторированием перфторированных диаминометана, триаминометана или гуанидина. 3-Карбокси-3*H*-диазирины образуются при фотолизе диазосоединений, напр. $RC(O)CH{=}\overset{+}{N}{=}\overset{-}{N}R$ = CH_3NH, CH_3O).

Среди производных 3*H*-диазирин-3-алкилкарбоновых к-т известны в-ва, обладающие диуретич., гипогликемич., гипотензивным и психостимулирующим действием.

Д., его низшие 3-алкильные гомологи и 3,3-дифтор-3*H*-диазирин взрывоопасны.

Лит.: Шмитц Э., Трехчленные циклы с двумя гетероатомами, пер. с нем., М., 1970, с. 171-245; Schmitz E., «Advances in Heterocyclic Chemistry», 1979, v. 24, p. 95-107; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 698-701; Shustov G.V., Tavakalyan N.B., Kostyanovsky R.G., «Angew. Chem.», 1981, Bd 93, № 2, S. 206-207. *Г. В. Шустов.*

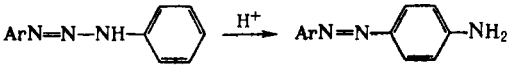
ДИАЗОАМИНОСОЕДИНЕ́НИЯ (триазены), моно-, ди- или тризамещенные производные не выделенного соединения - триазена $HN^1{=}N^2{-}NH_2^3$. Все заместители м. б. орг. радикалами либо один из них - группой OH (N-гидрокситриазены), NO_2 (N-нитротриазены), NO (N-нитрозотриазены), COOH (триазен-N-карбоновые к-ты), SO_3H (триазен-N-сульфокислоты). Наиб. значение имеют ди- и тризамещенные Д., а из них - ароматич. и жирно-ароматические.

Д. - бесцв. или желтые гл. обр. твердые в-ва. Плавятся с разл.; при 100-150 °С взрываются. Хорошо раств. в орг. р-рителях; в воде раств. Д., содержащие группы COOH, SO_3 или OH. Лучший метод очистки нек-рых Д. перегонка с водяным паром и хроматография. Для Д., как и для прочих стабильных *диазосоединений*, термодинамически устойчива *транс*-конфигурация, к-рая переходит в *цис*-конфигурацию при УФ облучении.

Д. - более сильные основания, чем *азосоединения*. При их протонировании образуется неустойчивый диазоаммониевый катион, диссоциирующий на катион диазония и амин:

$$ArN{=}N{-}NHR \underset{-H}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} ArN{=}N{-}\overset{+}{N}H_2R \rightleftarrows ArN_2 + RNH_2$$

Кислотный гидролиз Д. широко используется для генерирования катионов диазония. Д., содержащие остаток ароматич. амина, у к-рого свободно *пара*- или *орто*-положение, в кислой среде в присут. соответствующего амина при 40-50 °С перегруппировываются в аминоазосоединения по межмолекулярному механизму кислотного гидролиза (с образованием соли диазония и послед. ее азосочетанием с амином):



Д. проявляют также кислотные св-ва, в частности способность к N-металлированию: $ArN{=}N{-}NHR + MX \rightarrow ArN{=}N{-}NMR + HX$, где M = Ag, Cu, Hg или др., X = NO_3, Cl, $OCOCH_3$ или др. Металлированные Д. присоединяют NH_3, пиридин, тиомочевину и др. основания, а также р-рители (напр., спирт, ацетон, воду), образуя прочные ярко окрашенные комплексы. На этом св-ве основано применение Д. как аналит. реагентов.

В р-рах дизамещенные Д. благодаря водородным связям образуют линейные и циклич. ассоциаты, способствующие 1,3-переносу протона (таутомерия). Из-за таутомерии продукты гидролиза могут не отвечать исходным компонентам (перенос диазогруппы), напр.:

$$^-O_3SC_6H_4\overset{+}{N}_2 + H_2NC_6H_4CH_3 \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}}$$

$$\rightleftarrows {}^-O_3SC_6H_4N{=}NNHC_6H_4CH_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows {}^-O_3SC_6H_4NHN{=}NC_6H_4CH_3 \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftarrows}} {}^-O_3SC_6H_4NH_2 +$$

$$+ CH_3C_6H_4\overset{+}{N}_2$$

Восстанавливаются Д. обычно в производные гидразина и ариламина:

$$ArNH{-}N{=}N{-}Ar + 2H_2 \rightarrow ArNH_2 + ArNHNH_2$$

Термич. распад Д. происходит с выделением N_2 и своб. радикалов $ArNH^{\cdot}$, $Ar^{\cdot}$ и $Alk^{\cdot}$, диспропорционирование и рекомбинация к-рых со средой приводят к образованию $ArNH_2$, ArH, Ar_2 и др. углеводородов.

Осн. способ получения Д. - взаимод. солей диазония с первичными или вторичными аминами при 0-20 °С чаще всего в воде (реже - в этаноле, уксусной или муравьиной к-те, а также в полярных апротонных р-рителях, напр. ДМФА). Образование Д. по аналогии с азосочетанием следует рассматривать как электроф. замещение у атома N аминогруппы с промежут. образованием диазоаммониевого катиона, концентрация к-рого мала и постоянна:

$$\overset{+}{Ar}N_2X^- + R_2NH \rightleftarrows ArN{=}N{-}\overset{+}{N}HR_2X^- \xrightarrow{B}$$

$$\rightarrow ArN{=}N{-}NR_2 + BHX$$

[B - р-ритель, а также основания, напр. пиридин и его аналоги, анионы слабых к-т (фталевой, уксусной и пр.)]. Т. к. скорость образования Д. в значит. степени лимитируется отрывом протона от диазоаммониевого катиона, р-ция катализируется основаниями.

Для успешного образования Д. необходимо, чтобы не происходил его гидролиз. Поэтому чем основнее Д., тем ниже должна быть кислотность среды при его образовании (получение ароматич. Д. из компонентов с электронодонорными заместителями нельзя вести в кислой среде). При взаимод. соли диазония с алифатич. амином среда должна быть слабощелочной. Если используется первичный алифатич. амин, происходит замена второго атома H в амине с образованием *бис*-диазоаминосоединения (пентаза-1,4-диена) $ArN{=}N{-}N(Alk){-}N{=}NAr$. Д. не образуются при р-ции соли диазония с нафтиламинами.

Многие Д. синтезируют взаимод. магнийорг. соединений с азидами:

40 ДИАЗОГРАФИЯ

$$\overset{-}{R}N{-}\overset{+}{N}{\equiv}N + R'MgX \rightarrow R{-}N(MgX)N{=}NR' \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow RNH{-}N{=}NR' + HOMgX$$

(X – галоген, R и R' – алифатич. или ароматич. радикалы).

Осн. метод анализа и идентификации ароматич. и жирно-ароматич. Д. – кислотный гидролиз с послед. азосочетанием с нафтолами и колориметрич. определение азокрасителя. Для анализа Д. используется также цветная р-ция образования кадмиевого производиого.

В пром-сти Д. применяют для получения аминоазосоединений (азосоставляющая – анилин, N-алкиланилины и их производные), для крашения (компоненты диазаминолов; см. *Азогены*).

Д. открыты П. Гриссом в 1862.

Лит Целлингер Г, Химия азокрасителей, пер с нем, Л, 1960, Починок В Я, Трназены, К, 1968 *А В Ельцов*

ДИАЗОГРА́ФИЯ, см. *Репрография*.

ДИАЗО́ЛИ, см. *Азогены*.

ДИАЗОМЕТА́Н CH_2N_2, мол. м. 42,043; газ желтого цвета с неприятным запахом; т. пл. –145 °С, т. кип. –24 °С. Легко разлагается со взрывом; безопасны его разбавленные р-ры в эфире. Строение Д. может быть описано рядом резонансных структур:

$$\ddot{C}H_2{-}\overset{+}{N}{\equiv}N: \longleftrightarrow \ddot{C}H_2{-}\ddot{N}{=}\overset{+}{N}: \longleftrightarrow CH_2{=}\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{N}}{=}\ddot{N} \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}\ddot{N}{=}\ddot{N}$$

Д. легко метилирует соед., содержащие активный атом Н, напр. с галогеноводородами образует метилгалогениды, с карбоновыми к-тами, сульфокислотами и фенолами – их метиловые эфиры:

$$HHal + CH_2N_2 \rightarrow CH_3Hal + N_2;\ RCOOH + CH_2N_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCOOCH_3 + N_2;\ RSO_2OH + CH_2N_2 \rightarrow RSO_2OCH_3 + N_2;$$
$$ArOH + CH_2N_2 \rightarrow ArOCH_3 + N_2$$

В присут. $AlCl_3$ или BF_3 реагирует с альдегидами с образованием метилкетонов; при взаимод. с кетонами происходит удлинение цепи или расширение цикла, напр. циклогексанон превращается в циклогептанон:

$$\overbrace{CH_2(CH_2)_4}CO + CH_2N_2 \longrightarrow \overbrace{CH_2(CH_2)_5}CO + N_2$$

При фотолизе, пиролизе или в присут. порошка Cu разлагается, генерируя карбен: $CH_2N_2 \rightarrow :CH_2 + N_2$. О взаимодействии с галогенангидридами карбоновых к-т см. *Арндта–Айстерта реакция*.

Д. получают обработкой этанольным р-ром KOH эфирного р-ра N-нитрозометилуретана $CH_3N(NO)COOC_2H_5 +$ $+ 2KOH \rightarrow CH_2N_2 + C_2H_5OH + K_2CO_3 + H_2O$, N-нитрозометилмочевины $CH_3N(NO)CONH_2 + KOH \rightarrow CH_2N_2 +$ $+ KCNO + 2H_2O$, N-нитрозо-N-метил-*п*-толуолсульфамида $CH_3C_6H_4SO_2N(NO)CH_3 + KOH \rightarrow CH_2N_2 +$ $+ CH_3C_6H_4SO_3K + H_2O$.

Д. – метилирующий агент в лаб. практике; используется для получения карбоновых к-т и др. орг. соединений.

Д. сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхат. путей, действует на центр. нервную систему.

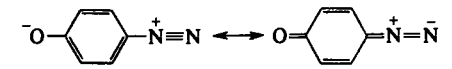
Впервые Д. получен Х. Пехманом в 1894 при действии щелочи на N-нитрозометилуретан.

Лит Физер Л, Физер М, Реагенты для органического синтеза, пер с англ, т 1, М, 1970, с 242–48, т 6, М, 1975, с 52, т 7, М, 1978, с 108, Гауптман З, Грефе Ю, Ремане Х, Органическая химия, пер с нем, М, 1979, с 525 *Ю Н Юрьев*

ДИАЗО́НИЯ СО́ЛИ, см. *Диазосоединения*.

ДИАЗОСОЕДИНЕ́НИЯ, содержат группировку N_2, связанную с одним орг. остатком. Св-ва алифатич и ароматич. Д. различаются очень резко.

Ароматические диазосоединиения ArN_2X (X – остаток к-ты). Связь между ArN_2 и X в зависимости от природы последнего м б. ионной (такие Д. наз. солями диазония, напр. $C_6H_5\overset{+}{N}_2Cl^-$ бензолдиазонийхлорид) или ковалентной, как в соед $ArN{=}N{-}X$ (напр., $C_6H_5N{=}N{-}OH$ – бензолдиазогидроксид, $C_6H_5N{=}N{-}CN$ – бензолдиазоцианид); соед. $ArN{=}N{-}OM$ (M – металл) наз. диазотатами металлов. Ковалентные Д. в р-рах диссоциируют с образованием катиона диазония $Ar\overset{+}{N}_2$ и аниона X^- или превращаются в форму, способную к такой диссоциации (см. ниже). Д. могут не содержать X, когда Ar имеет отрицат. заряд, как, напр., в случае диазофенолятов (хинондиазидов)

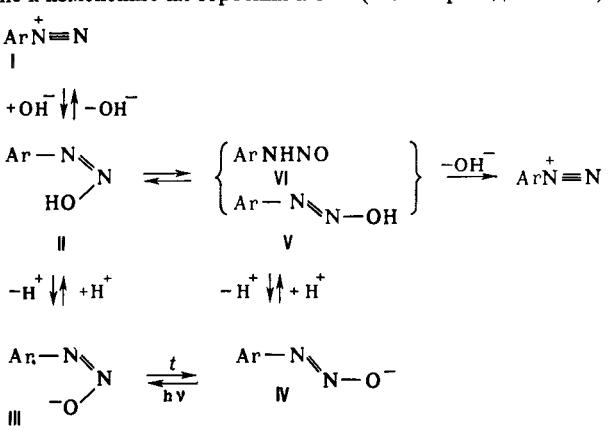


или внутренних солей типа $^-O_3SC_6H_4\overset{+}{N}_2$.

Наиб. важны в практич. отношении соли диазония. Из-за низкой термич. стабильности их обычно используют сразу после получения, не выделяя из р-ров. Твердые соли диазония, у к-рых X – остаток минер. к-ты (напр., HSO_4^-, NO_3^-, Cl^-, ClO_4^-), неустойчивы и часто взрываются. Соли с анионами комплексных к-т ($ZnCl_3^-$ и BF_4^-), а также с $ArSO_3^-$ сравнительно устойчивы.

Катион диазония $Ar\overset{+}{N}_2$ относительно устойчив благодаря сопряжению между ядром и диазониевой группой; последняя оказывает более сильное электроиоакцепторное влияние иа ароматич. кольцо, чем две нитрогруппы. Два атома N в катионе бензолдиазония линейно расположены в плоскости кольца; расстояние между ними 0,1094 нм. В ИК спектре частота валентного колебания диазониевой группы иоиных Д. ν_{N_2} в области 2100–2300 $см^{-1}$ (у ковалентных Д. поглощение отсутствует). В электронном спектре имеются две полосы переноса заряда: 263 нм ($lg\varepsilon_\lambda$ 3,19) и 297 нм ($lg\varepsilon_\lambda$ 2,97). Электронодонорные заместители в *орто-* и *пара*-положениях бензольного кольца оказывают батохромное влияние иа спектральные характеристики (см. *Цветность органических соединений*) и повышают термостабильность катиона.

Важиейшие р-ции Д., в к-рых ие затрагивается диазогруппа, – *азосочетание* (из всех форм Д. катион диазония единств. электроиодефицитная частица, к-рая может вступать в эту р-цию), образование *диазоаминосоединений*, превращения в водных средах разл. кислотности, приводящие к изменению их строения и св-в (схема приведена ниже):



При взаимод. катиона диазония (I) с OH^- образуется *цис*-диазогидроксид (II) – амфотерное соед., диссоциирующее с образованием *цис*-диазотата (III). Константа кислотности I ниже, чем II, поэтому равновесная концентрация последнего мала. Равновесие между I и III устанавливается за несколько мс. Щелочная соль *цис*-диазотата в твердом виде крайне неустойчива. В щелочном р-ре при нагр. *цис*-диазотат превращается в *транс*-форму (IV), щелочные соли к-рой стабильны; они бесцветны или окрашены в желтый цвет Обратному переходу IV в III способствует УФ облучение. При подкислении бифункциональный анион IV превращается в *транс*-диазогидроксид (V) или N-нитрозамин (VI), к-рые далее переходят в катион I. Из *транс*-диазотата (IV) катион

диазония I образуется относительно медленно, т. к. они не находятся в состоянии простого протолитич. равновесия. Наличие в нейтральных и слабокислых средах N-нитрозамина способствует частичному дедиазотированию и образованию амина $ArNH_2$. Если $X = SO_3^{2-}$ или CN^-, то образуются ковалентные *цис-* и *транс*-диазосульфонаты $Ar—N=N—SO_3Na$ либо диазоцианиды $Ar—N=N—CN$. Однако эти *транс*-изомеры, в отличие от *транс*-диазогидроксида (V), в темновых условиях в катион I не переходят, а поэтому и не способны к азосочетанию.

Диазониевая группа сильно активирует нуклеоф. замещение; так, в 2,4-динитробензолдиазонии в нейтральной среде одна из NO_2-групп, преим. в положении 2, обменивается на группу OH.

К р-циям, идущим с превращением диазогруппы, относится замена ее основанием при нагр. Д. в разб. H_2SO_4 (типичная р-ция S_N1: $ArN_2 \xrightarrow[-N_2]{} Ar^+ \xrightarrow{+H_2O} ArOH + H^+$). При недостаточной кислотности среды образуются т. н. диазосмолы, что часто является причиной низкого выхода и плохого качества фенолов и азокрасителей, получаемых в соответствующих произ-вах. Аналогично, по гетеролитич. механизму в водном р-ре спирта диазогруппа замещается на алкоксигруппу RO. При восстановлении Д. абс. спиртом выделяется N_2 и образуется неустойчивый арильный радикал, отрывающий H от спирта. Восстаиовителями могут служить также H_3PO_3, гидрохинон и др. Арильные радикалы, образующиеся при электрохим. восстановлении солей диазония, а также при восстановлении порошкообразной Cu, частично рекомбинируют с образованием симметричных биарилов, увеличению выхода к-рых способствует наличие *орто*-заместителей (см. *Гаттермана синтез*). Соли диазония в присут. солей Cu(I) и нек-рых др. металлов легко замещают диазогруппу атомом галогена, а также группами CN, NCS, NO_2, HS, RS, SO_2H и др. (см. *Зандмейера реакция*). По свободнорадикальному механизму под действием водного р-ра щелочи разлагаются также ковалеитные Д., напр. диазогидроксид; в присут. ароматич. углеводорода в результате арилирования последнего образуются несимметричные углеводороды (р-ция Гомберга). В кислых средах при действии $SnCl_2$ соли диазония восстанавливаются в арилгидразины: $ArN_2^+ + 4e + 3H^+ \rightarrow ArNHNH_2$. Под действием света соли диазония разлагаются, причем особенно легко, если в *орто-* и *пара*-положениях находятся сильные электронодонорные заместители, в результате фотолиза выделяется N_2, происходит сужение кольца и образуются высокомол. соединения.

В пром-сти соли диазония получают *диазотированием* ароматич. аминов. Д. можно синтезировать также действием на фенол HNO_2, взятой в избытке (промежуточно образуется нитрозофенол):

$$C_6H_5OH + 4HNO_2 \rightarrow {}^-OC_6H_4N_2^+ + 2HNO_3 + 2H_2O$$

Диазотаты образуются по р-ции N-нитрозоациларилидов в щелочной среде:

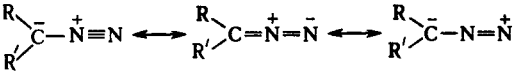
$$ArN(NO)COCH_3 + 2KOH \rightarrow ArN_2OK + CH_3COOK + H_2O$$

В основе большинства методов определения Д. лежит азосочетание. Если Д. иаходится в форме *транс*-диазотата, его предварительно нужно действием к-ты перевести в активную диазониевую форму. Ионные и ковалентные Д. различают по наличию у первых в ИК спектре частоты валентного колебания связи N≡N. В пром-сти для определения Д. используют автоматизир контроль, основанный на электрохим. измерениях.

Ароматич. Д. применяют преим. для получения *азокрасителей*, а также как светочувствит. материалы для изготовления фоторезистов и в диазотипии (см. *Репрография*): в пром. орг. синтезе – для получения ценных промежуточных продуктов.

Ароматич. Д. открыты П. Гриссом в 1858.

Алифатические диазосоединения (диазоалканы) $RR'CN_2$ (R,R' = H, Alk). Эти соед. окрашены в цвета от желтого до пурпурно-красного, ядовиты. Низшие – взрывоопасные газы, высшие – жидкие или твердые в-ва, более устойчивы Алифатич. Д. стабилизируются в форме илида:



Длина связи N–N в диазометане 0,113 нм, что ближе к длине тройной, чем двойной связи. Частота валентного колебания ν_{N_2} лежит в области 2000–2200 $см^{-1}$. Диазоалканы способны присоединять протон и к-ты Льюиса, давая соли диазония, к-рые легко разлагаются с выделением N_2 и образованием продуктов превращения алкильного катиона. Вступая в р-цию 1,3-биполяриого присоединения с алкенами, диазоалканы дают производные пиразолина, при фотолизе из алифатич. Д. образуются карбены.

Получают диазоалканы след. методами: 1) щелочной обработкой ацил-, карбамоил- или тозил-N-нитрозаминов (см. *Диазометан*), а также N-тозилгидразоиов, напр.:

$$ArCH{=}NNHSO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow{KOH} ArCHN_2$$

2) окислением гидразонов:

$$(C_6H_5)_2C{=}NNH_2 \xrightarrow{Hg^{2+}} (C_6H_5)_2CN_2$$

3) обработкой оксимов хлорамином или O-сульфоиилгидроксиламином (HO_3SONH_2):

$$RCOCH{=}NOH \xrightarrow{ClNH_2} RCOCHN_2$$

4) действием HNO_2 на α-аминоэфиры:

$$H_2NCH_2CO_2R \xrightarrow{HNO_2} N_2CHCO_2R$$

Диазоалканы – алкилирующие агенты.

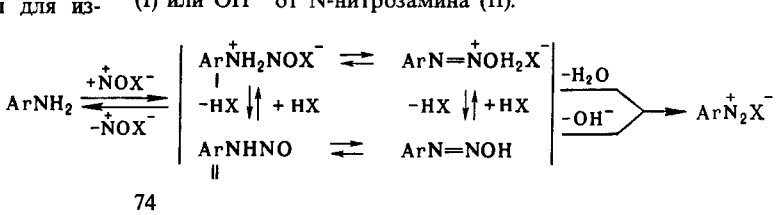
Лит Целлингер Г., Химия азокрасителей, пер с нем., Л., 1960, Днабург М С, Светочувствительные диазосоединения и их применение, М–Л, 1964, Казицына Л А, в кн Проблемы органической химии, М., 1970, с 86–102, Студзинский О П, Коробицына И К, «Успехи химии», 1970, т 39, в 10, с 1754–72, Тишлер М, Становник Б, «Химия гетероциклических соединений», 1980, №5, с 579–603, Saunders K H, Allen L M, Aromatic diazo- compounds, 3 ed, Balt., 1985 *И Л Багал*

ДИАЗОТА́ТЫ, см. *Диазосоединения.*

ДИАЗОТИ́РОВАНИЕ, способ получения ароматич. *диазосоединений,* заключающийся обычно в действии $NaNO_2$ на первичные ароматич. амины в присут. минер. к-ты HX:

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HX \rightarrow ArN_2^+X^- + NaX + 2H_2O$$

Д. проводят в воде, конц. к-тах, реже – в неводных средах. Поскольку р-ция экзотермична, а диазосоединения при нагр. легко разлагаются, реакц. смесь обычно охлаждают, поддерживая т-ру в интервале 0–10 °C. При недостатке к-ты могут образовываться диазоамино- и аминоазосоединения. Производные *о*-аминонафтолов при Д. окисляются; для предотвращения этого в реакц. смесь добавляют соли Cu или Zn. Механизм Д. включает нитрозирование своб. амина с послед. отщеплением H_2O от катиона N-нитрозаммония (I) или OH^- от N-нитрозамина (II):



42 ДИАЗОУКСУСНЫЙ

Нитрозирующий агент NOX образуется по р-ции: $NO_2^- + 2H^+ + X^- \rightleftarrows NOX + H_2O$, где X = OH, $OC(O)CH_3$, OSO_3H, NO_2, Hal и др. (X расположены в порядке возрастания активности NOX). Наиб. активный агент – своб. нитрозоний-катион NO^+; он образуется только в конц. серной или хлорной к-те.

Если NOX образуется быстрее, чем катион N-нитрозаммония, скорость Д. зависит от концентрации амина. Чем ниже кислотность среды, тем выше концентрация NO_2^- и OH^-, а следовательно, и концентрация малоактивных частиц N_2O_3 и HNO_2, в результате чего скорость Д. должна снижаться. Однако одновременно увеличивается концентрация своб. амина, что приводит к увеличению скорости Д. С увеличением кислотности среды, как правило, увеличивается концентрация наиб. активных NOX, однако уменьшается концентрация своб. амина, что приводит к снижению скорости Д. Поэтому в слабокислой среде диазотируют более основные амины, в сильнокислой – менее основные, в конц. H_2SO_4 с помощью нитрозилсерной к-ты – амины крайне низкой основности (напр., полиинтроаиилины). Чтобы увеличить скорость последней р-ции, среду разбавляют ледяной CH_3COOH, сдвигая равновесие в сторону образования своб. амина.

При Д. обычно к р-ру или мелкодисперсиой суспензии соли амина в к-те прибавляют $NaNO_2$, взятый с небольшим избытком. При использовании плохо р-римых аминосульфокислот к слабощелочному р-ру амина, содержащему $NaNO_2$, прибавляют соляную к-ту. Для выделения галогенидов диазония процесс ведут в абс. спирте или ледяной CH_3COOH, используя галогеноводородные соли амина и в качестве диазотирующего агента – алкилнитриты. Для контроля р-ции в пром-сти используют анализаторы с электрохим. индикацией избыточной HNO_2. Анализатор связан с автоматич. дозиметром, регулирующим прибавление к-ты, $NaNO_2$ и амина таким образом, чтобы ие возникал избыток нитрозирующего агента.

Д. – первая стадия синтеза азокрасителей (см. *Азосочетание*), а также р-ций Зандмейера, Гомберга, Шимана, Гаттермана, Несмеянова, Барта, Меервейна.

Д. открыто П. Гриссом в 1858.

Лит.: Целдингер Г., Химия азокрасителей, пер. с нем., Л., 1960; Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2-3, Л., 1957-74. *И. Л. Багал.*

ДИАЗОУ́КСУСНЫЙ ЭФИ́Р (этиловый эфир диазоуксусной к-ты) $N_2CHCOOC_2H_5$, мол. м. 114,1; желтая вязкая жидкость; т. пл. −22 °С, т. кип. 140–141 °С; d_4^{20} 1,0921; n_D^{20} 1,4616; раств. в этаиоле, диэтиловом эфире, бензоле, трудно – в воде.

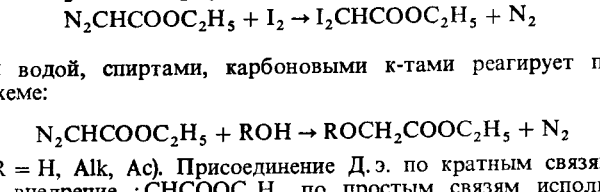
Д. э. широко используется в орг. синтезе; во мн. р-циях промежуточно образуются диазоний-катион $^+N_2CH_2COOC_2H_5$ или этоксикарбонилкарбен $:CHCOOC_2H_5$. С галогеноводородными к-тами и галогенами Д. э. дает соотв. моно- и дигалогенуксусные эфиры, напр.:

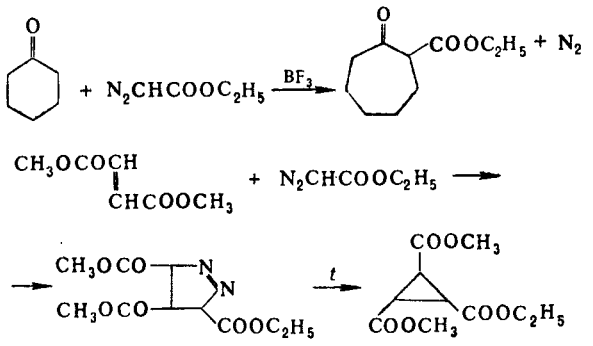
$$N_2CHCOOC_2H_5 + HCl \rightarrow ClCH_2COOC_2H_5 + N_2$$
$$N_2CHCOOC_2H_5 + I_2 \rightarrow I_2CHCOOC_2H_5 + N_2$$

С водой, спиртами, карбоновыми к-тами реагирует по схеме:

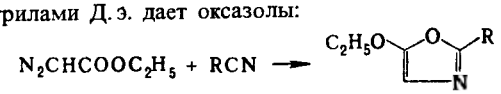
$$N_2CHCOOC_2H_5 + ROH \rightarrow ROCH_2COOC_2H_5 + N_2$$

(R = H, Alk, Ac). Присоединение Д. э. по кратным связям и внедрение $:CHCOOC_2H_5$ по простым связям используется для расширения цикла ароматич. соединений и циклич. кетонов и получения производных циклопропана, напр.:



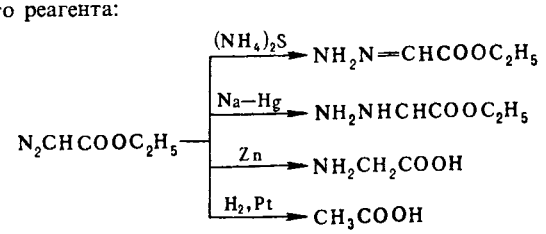


С нитрилами Д. э. дает оксазолы:



При взаимод. с конц. NH_3 образует глицин, аспарагиновую к-ту и их амиды. При нагр. с порошком Cu дает диэтилфумарат, а при обработке щелочью – производное *сим*-тетразина.

Направление восстановления Д. э. зависит от используемого реагента:



Получают Д. э. р-цией гидрохлорида этилового эфира глицина с азотистой к-той:

$$HCl \cdot NH_2CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NaNo_2,\ H_2SO_4} N_2CHCOOC_2H_5$$

При действии конц. H_2SO_4 и HCl, а также при нагр. в недостаточно очищенном виде Д. э. разлагается со взрывом. Токсичен.

Лит.: Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 1, М., 1970, с. 249–50; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 306; там же, т. 4, М., 1983, с. 266. *И. В. Хвостов.*

ДИА́ЛИЗ, см. *Мембранные процессы разделения.*

ДИАЛКИЛДИТИОКАРБАМА́ТЫ, см. *Дитиокарбаминовые кислоты.*

ДИАЛЛИЛСУЛЬФИ́Д (4-тиа-1,6-гептадиен) $(CH_2{=}{=}CHCH_2)_2S$, мол. м. 114,206; бесцв. маслянистая жидкость с запахом чеснока; т. пл. −83 °С, т. кип. 138 °С/751,2 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,888; n_D^{20} 1,4896. Хорошо раств. в спирте, эфире, $CHCl_3$, CCl_4, не раств. в воде. По хим. св-вам Д. близок к диалкилсульфидам (см. *Сульфиды органические*), но легче расщепляется по связям C—S и способен к присоединению по связям C=C. В спиртовом р-ре при длительном пропускании N_2 и CH_3I образует $(CH_3)_3SI$. При нагр. с $NaOC_2H_5$ в спирте изомеризуется в дипропенилсульфид $(CH_3CH{=}CH_2)_2S$.

Д. содержится в зелени и семенах крестоцветных (в связанном виде), в моторном топливе, образуется в организме человека.

Получают Д. взаимод. C_3H_5Hal (Hal = Cl, Br, I) с K_2S или Na_2S в спиртовом или водно-спиртовом р-ре, дегидратацией ди-[2 (или 3)-гидроксипропил]сульфида с KOH при 200 °С. Д. – компонент синтетич. чесночного масла, антигельминтное ср-во. Лакриматор. Раздражает кожу. *Т. А. Данилова.*

ДИАМАГНЁТИКИ, в-ва, намагничивающиеся навстречу направлению действующего на них внеш. магн. поля. В отсутствие внеш. магн. поля Д. не имеют магн. момента.

Диамагнетизм присущ всем в-вам, но поскольку диамагнитная восприимчивость χ_d (см. *Магнитная восприимчивость*) по абс. величине мала, его можно наблюдать экспериментально лишь у в-в, атомы (молекулы, ионы) к-рых не обладают собственным постоянным маги. моментом.

При помещении в-ва в магн. поле в электронной оболочке каждого из атомов, в силу закона электромагнитной индукции, индуцируются дополнительные (к токам, обусловленным движением электронов по атомным орбиталям) микроскопич. круговые токи, к-рые создают в каждом атоме дополнительный (к собственному) магн. момент, направленный противоположно внеш. магн. полю. Эти дополнит. токи обусловлены тем, что электроны в атомах приобретают дополнит. вращательное движение (наз. прецессией Лармора) вокруг оси, проходящей через центр атома и совпадающей с направлением магн. поля, что и приводит к появлению добавочного магн. момента. Поскольку этот момент направлен навстречу полю, χ_d всегда отрицательна. В общем случае χ_d слабо зависит от напряженности магн. поля и т-ры.

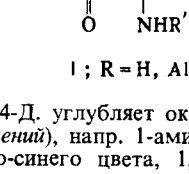
Для системы изолированных (несвязанных) атомов или ионов χ_d (в расчете на 1 см^3) определяется ф-лой Ланжевена: $\chi_d = -Ne^2\sum_1^k \overline{r_i^2}/6m_0c^2$, где N – число атомов или ионов в 1 см^3, e – заряд электрона, m_0 – масса покоя электрона, c – скорость света в вакууме, $\overline{r_i^2}$ – средний квадрат расстояния i-го электрона от атомного ядра, k – число электронов в атоме или ионе. Сумму $\sum_1^k \overline{r_i^2}$ можно заменить на $p\,\overline{r^2}$, где p – число электронов внеш. оболочки (дающих наиб. вклад в эту сумму), $\overline{r^2}$ – средний квадрат ее радиуса. По известным величинам χ_d и p можно оценивать размеры атомов или ионов.

В металлах и полупроводниках под действием внеш. магн. поля возникает орбитальное движение свободных электронов, что вызывает небольшой добавочный диамагнетизм, наз. диамагнетизмом Ландау. При т-рах, близких к абс. нулю, может наблюдаться осцилляционная зависимость χ_d от H^{-1}, где H – напряженность магн. поля (эффект Де Хааза–ван Альфвена). Этот эффект используют для определения эффективной массы носителей заряда и формы пов-сти Ферми для полупроводников и металлов. В кристаллах низкой симметрии χ_d м. б. анизотропной.

К собственно Д. относятся все инертные газы, H_2, N_2, кристаллич. Ge, Si, полупроводниковые соед. типа $A^{III}B^{V}$ (напр., GaAs, InSb), $A^{II}B^{VI}$ (напр., ZnTe, CdS), нек-рые металлы (напр., Zn, Cu, Ag, Au), многие орг. в-ва (ароматич. и др.). Аномально большую по абс. величине $\chi_d = \frac{1}{4}\pi$ имеют сверхпроводники. Однако их диамагнетизм обусловлен не микроскопич. внутриатомными токами, а макроскопич. поверхностными.

Лит. см. при ст. *Магнитная восприимчивость.* *Д. Г. Андрианов.*

ДИАМИНОАНТРАХИНОНЫ. Практич. значение имеют 1,2-, 1,4- и 1,5-диаминоантрахиноны, N-алкил(арил)- и N, N′-диалкил(диарил)замещенные 1,4-Д. (напр., ф-ла I) и 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинон. Все они кристаллы (см. табл.) от красного до темно-зеленого цвета; не раств. в воде, плохо раств. в этаноле, раств. в бензоле, уксусной к-те, ДМФА, нитробензоле, конц. H_2SO_4.



I; R = H, Alk, Ar

Наиб. глубокую фиолетовую окраску имеет 1,4-Д., применяемый как дисперсный краситель. Введение алкильных и особенно арильных заместителей в аминогруппу 1,4-Д. углубляет окраску (см. *Цветность органических соединений*), напр. 1-амино-4-алкиламиноантрахиноны – фиолетово-синего цвета, 1,4-диалкиламиноантрахиноны – синего, 1-алкиламино-4-ариламиноантрахиноны – зеленовато-синего, 1,4-диариламиноантрахиноны – зеленого. Ацилирование, особенно N-замещенной аминогруппы, повышает цвет, напр. N-ацетил-1,4-диалкиламиноантрахиноны – красного цвета.

СВОЙСТВА НЕЗАМЕЩЕННЫХ ДИАМИНОАНТРАХИНОНОВ
(мол. м. 238,24)

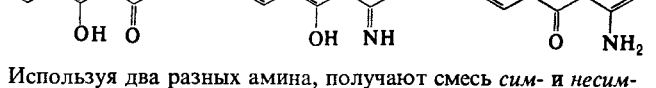
Положение аминогрупп в ядре антрахинона	Т пл., °С	$\lambda_{макс}$, нм
1,2	304	
1,4	268	553,580
1,5	319	488
1,8	262	505
2,6	> 300	426

При хлорировании действием SO_2Cl_2 в нитробензоле 1,4-Д. образует 1,4-диамино-2,3-дихлорантрахинон – исходный продукт в синтезе фиолетовых кислотных красителей и бирюзовых дисперсных красителей. 1,5- и 1,8-Д. при галогеировании, нитровании и сульфировании ведут себя аналогично 1-аминоантрахинону, но замещение происходит в оба бензольных ядра антрахинона. 1,2-Д., подобно др. *орто*-замещеиным диаминам, образует с 1,2-дикетонами азины, а при сплавлении со щавелевой к-той при 150 °С – 2,3-дигидроксиантрахинонпиразин – исходный продукт для получеиия алого кубового красителя.

При сульфировании 1,4-диариламиноантрахинонов в умеренных условиях образуются дисульфокислоты, содержащие сульфогруппы в *орто*-положениях арильных остатков; их Na-соли – кислотные красители зеленого цвета. При наличии в обоих арильных остатках алкильных заместителей в *орто-орто*-положениях образуются дисульфокислоты, Na-соли к-рых – красители синего цвета.

Ацетилированием 1,4-диариламиноантрахинонов с послед. циклизацией под действием р-ра NaOH получают 3-арил-6-ариламиноантрапиридоны, продукты сульфирования к-рых – синевато-красные кислотные красители. См. также *Полициклические кубовые красители.*

Общий метод произ-ва 1,4-Д. и его симметричных N,N′-дизамещениых – взаимод. лейкоформы 1,4-дигидроксиантрахинона (хинизарина) соотв. с NH_3 или амином при 110–120 °С с послед. окислением образовавшегося лейкосоединения диамина воздухом или в р-ре нитробензола, к-рый служит и окислителем, напр.:



Используя два разных амина, получают смесь *сим-* и *несим-*Д. (в ф-ле I R и R′ разные). 1,2-Д. получают аммонолизом 1-хлор-2-аминоантрахинона или 1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты в присут. соотв. соединений Cu или окислителя (напр., KNO_3, *м*-нитробензолсульфокислота). 1,5-, 1,8- и 2,6-Д. синтезируют аммонолизом соответствующих антрахинондисульфокислот под давлением в присут. *м*-нитробензолсульфокислоты (окислитель), 1,5- и 1,8-Д. – также кипячением соответствующих динитроантрахинонов в водном р-ре Na_2S.

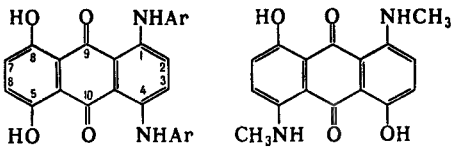
Несимметричные N-монозамещенные 1,4-Д., используемые как дисперсные красители или как промежут. продукты в сиитезе более сложных антрахиноновых красителей, получают восстановительным отщеплением сульфогруппы от 1-амино-4-арил(алкил)аминоантрахинон-2-сульфокислот под действием $Na_2S_2O_4$ в водном р-ре NaOH. Несимметричные N, N′-дизамещенные 1,4-Д. синтезируют взаимод. 1-алкиламино-4-бромантрахинона с амином в присут. $(CH_3COO)_2Cu$ и CH_3COONa при 90–120 °С.

Монобензоильные производные 1,4- и 1,5-Д. – промежут. продукты при получении кубовых красителей. 1,2- и 1,8-Д.

используют в лаб. практике для получения гетероциклич. производных антрахинона и антрона 1,4-Диариламиноантрахиноны – жирорастворимые красители, замещенные 1,4-диалкиламиноантрахиноны, содержащие в качестве заместителей остатки гидрохинона, – красители в цветной фотографии.

Лит Горелик М В, Химия антрахинонов и их производных, М, 1983, Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд, М, 1984 *С И Попов*

ДИАМИНОДИОКСИАНТРАХИНО́НЫ (диаминодигидроксиантрахиноиы). Наиб. практич. значение имеют 1,5-диамино-4,8-дигидрокси-, 1,8-диамино-4,5-дигидрокси- и 1,4-диамино-5,8-дигидроксиантрахиноны (соотв. диаминоантраруфин, диаминохризазин и диаминохинизарин) – кристаллы от фиолетового до синего цвета (мол. м. 270,24), а также N, N′-диарилзамещенные 1,4-диамино-5,8-дигидроксиантрахинона (ф-ла I) – темно-зеленые кристаллы. Д. не раств. в воде, умеренно раств. в разбавленных р-рах щелочей (с углублением окраски), раств в пиридине, нитробензоле, конц. H_2SO_4.



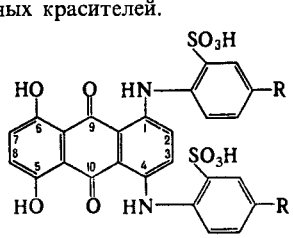
I

II

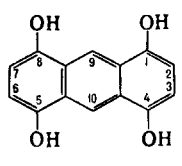
При бромировании диаминоантраруфина в H_2SO_4 одним эквивалентом Br_2 получают смесь монобромзамещенных – синий дисперсный краситель; метилированием диметилсульфатом – 1,5-диметиламино-4,8-дигидроксиантрахинон (II), также применяемый как синий дисперсный краситель. Диаминохризазин метилируется метанолом в р-ре H_2SO_4 с образованием 1,8-диметиламино-4,5-дигидроксиантрахинона – темно-синего дисперсного красителя для полиэфиров.

1,4-Ди-*п*-толуидино- и 1,4-ди-*п*-бутиланилино-5,8-дигидроксиантрахиноны при сульфировании слабым олеумом (20 °С) образуют дисульфокислоты (III), Na-соли к-рых – желто-зеленые кислотные красители.

1,5-Диамино-4,8-дигидрокси- и 1,8-диамино-4,5-дигидроксиантрахиноны при нагр. с 20%-ной HCl образуют 1,4,5,8-тетрагидроксиантрахинон, а при кипячении с $Na_2S_2O_4$ в щелочном р-ре – 1,4,5,8-тетрагидроксиантрацен (лейкотетрагидроксиантрахинон, IV) – промежут. продукт в синтезе дисперсных красителей.



III; R=CH_3 или C_4H_9



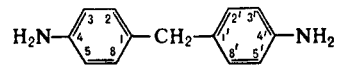
IV

В пром-сти 1,5-диамино-4,8-дигидроксиантрахинон получают восстановлением 1,5-динитро-4,8-дигидроксиантрахинона действием NaHS или восстановительным десульфированием 1,5-диамино-4,8-дигидроксиантрахинон-2,6-дисульфокислоты $Na_2S_2O_4$ и содой. Аналогичными способами синтезируют 1,8-диамино-4,5-дигидроксиантрахинон.

1,4-Диамино-5,8-дигидроксиантрахинон и его N,N′-диарил(диалкил)замещенные получают аммонолизом 1,4-дигидрокси-5,8-дихлорантрахинона в присут. соединений Cu и соды при 120–140 °С или взаимод. лейкотетрагидроксиантрахинона с амином при той же т-ре в присут. H_3BO_3 с послед. окислением лейкосоединения воздухом. N, N′-Диалкилзамещенные 1,4-диамино-5,8-дигидроксиантрахинона, напр. 1,4-*бис*-(β-гидроксиэтиламино)-5,8-дигидроксиантрахинон – сине-зеленые дисперсные красители

Лит Ворожцов Н Н, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, 4 изд, М, 1955, Горелик М В, Химия антрахинонов и их производных, М, 1983 *С И Попов*

4,4′-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТА́Н (*п, п*′-метилендианилин) мол. м. 198,27; бесцв. кристаллы; т. пл. 92–93 °С, т. кип.



398–399 °С/768 мм рт. ст., 257 °С/18 мм рт. ст.; μ $6{,}47\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол); легко раств. в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, трудно – в воде.

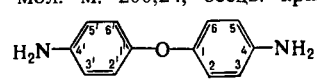
Д. обладает хим. св-вами, характерными для ароматич. *аминов*. При действии на Д. KNO_2 в среде конц. H_2SO_4 получают 2,2′-динитро-4,4′-диаминодифенилметан. Диазотирование Д и послед. азосочетание используют для получения дисазокрасителей, напр, диазотированный Д. с β-нафтолом дает красный краситель для шерсти. Конденсацией Д. с аиилином в присут. HCl и окислителя (напр., азобензол, $HAsO_3$) получают краситель пararозаиилин.

В пром-сти Д. синтезируют конденсацией анилина с формальдегидом в солянокислой среде при 85–90 °С с послед. обработкой р-ром NaOH; выход ок. 60%. В ФРГ Д. выпускают под торговым назв. тоиокс.

Д – промежут. продукт в произ-ве красителей, 4,4′-дифенилметандиизоцианата, полиамидов, ингибитор атм. коррозии металлов; ускоритель вулканизации; отвердитель эпоксидных смол.

Т. самовоспл. 910 °С, ниж. КПВ 10 г/м³. ПДК 1 мг/м³; $ЛД_{50}$ 0,17 мг/л (белые мыши, ингаляция паров и аэрозоля в течение 4 ч). *Н Н Артамонова*

4,4′-ДИАМИНОДИФЕНИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р (4,4′-диаминодифенилоксид) мол. м. 200,24, бесцв. кристаллы; т. пл.

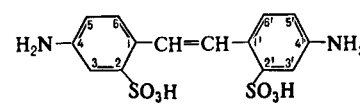


188–190 °С; $\Delta H_{возг}$ 62,85 кДж/моль, pK_a 5,41, pK_{a_2} 4,02 (ДМФА); раств. в спиртах, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, разб. минер к-тах, ледяной уксусной к-те. Обладает хим. св-вами, характерными для ароматич. *аминов*. Полициклоконденсацией Д. с диангидридами тетракарбоновых к-т, напр пиромеллитовой или 3,3′,4,4′-бензофенонтетракарбоновой, синтезируют полиимиды При бромировании Д. диоксандибромидом в присут. KOH при 5–6 °С получают смесь 3-бром-, 3,3′-дибром-, 3,3′,5-трибром- и 3,3′,5,5′-тетрабром-4,4′-диаминодифениловых эфиров (выходы соотв. 12, 35,5, 14,5 и 9,5%).

В пром-сти Д получают восстановлением 4,4′-динитродифенилового эфира чугунной стружкой в 50%-ном водном р-ре этиленгликоля или H_2 в присут. катализатора ($Ni-Ti$), выход 87–98%. Д – исходный продукт в произ-ве азокрасителей, термостойких полимеров, пластификаторов.

Т. всп. 204 °С, т. самовоспл. 570 °С, ниж. КПВ 47,5 г/м³. Д. – слабое канцерогенное в-во; ПДК 5 мг/м³. *Н Н Артамонова*

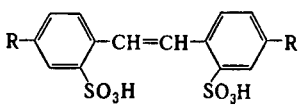
4,4′-ДИАМИНОСТИЛЬБЕ́Н-2,2′-ДИСУЛЬФОКИСЛОТА́, мол м 370,39; желтые кристаллы, окрашивающиеся на свету



в коричневый цвет; не плавится до 300 °С; раств в этаноле, диэтиловом эфире, плохо – в воде; ее динатриевая соль хорошо раств. в воде

В нейтральном р-ре $KMnO_4$ Д. окисляется до 4-аминобензальдегид-2-сульфокислоты. Д. проявляет обычные хим.

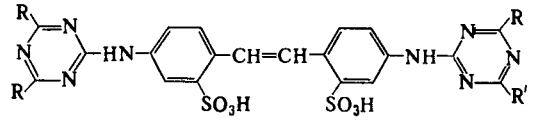
св-ва ароматич *аминов* и *сульфокислот* Практич значение имеет азосочетание бисдиазотированной Д с фенолом, образующийся краситель бриллиантовый желтый (ф ла I)– индикатор в ацидиметрии (интервал перехода от желтого к красному pH 6,8–8,5) и промежут продукт в произ-ве красителя хризофенина (II), применяемого для хлопка и шерсти



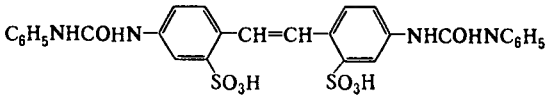
I; R= $-N=NC_6H_4OH-n$

II; R= $-N=NC_6H_4OC_2H_5-n$

Взаимод Д с цианурхлоридом и послед заменой атомов Cl на остатки к-л аминов (R и R′) или с 2 молями фенилизоцианата получают соединения (соотв III и IV), обладающие флуоресценцией, их применяют как оптич отбеливатели



III



IV

В пром-сти Д получают окислением р-ра Na-соли 4-нитротолуол-2-сульфокислоты воздухом при 48–62 °C в присут $MnSO_4$ или NaClO с послед восстановлением нитрогрупп чугунной стружкой в водном р ре CH_3COOH при 95–100 °C

Д – диазосоставляющая в произ-ве прямых красителей для хлопка и кожи, активных красителей, промежут продукт в произ-ве оптич отбеливателей для тканей и бумаги

Лит Венкатараман К Химия синтетических красителей пер с англ т 1 Л 1956 Емельянов А Г Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности, М 1971 Химия синтетических красителей под ред К Венкатарамана, пер с англ т 6, Л 1977

Н Н Артамонова

ДИАМИ́НЫ, содержат в молекуле две аминогруппы Наиб значение имеют алифатич α, ω-Д (C_2-C_{12}), моно- и бициклич ароматич и алициклич первичные Д, а также ряд вторичных и третичных Д

В природе наиб известны пента- и тетраметилендиамины $H_2N(CH_2)_nNH_2$, где $n = 5$ и 4, содержащиеся в продуктах гнилостного распада белков – соотв кадаверин и путресцин (т пл 9 и 27–28 °C, т кип 178–179 и 159 °C, d_4^{25} 0,873 и 0,877, легко раств в воде и этаноле, плохо – в диэтиловом эфире) Образуются при ферментативном декарбоксилировании соотв лизина и орнитина Кадаверин найден в спорынье, мухоморе, сыре, пивных дрожжах Путресцин – исходное соед для синтеза физиологически активных полиаминов (спермидина и спермина)

Большинство Д – бесцв кристаллы, хорошо раств в воде и спирте Обладают всеми хим св вами, характерными для моноаминов (см *Амины*) Сильные основания, образуют соли с к-тами Д – двухкислотные основания, между первой и второй константами диссоциации различия могут достигать трех порядков, причем они резко уменьшаются для длинноцепных алифатич α, ω-Д (см табл)

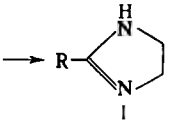
ЗНАЧЕНИЯ pK_a ДЛЯ $H_2N(CH_2)_nNH_2$ (вода, 20 °C)

n	Монопротонированные Д	Дипротонированные Д
2	10 09	7 00
3	10 62	8 64
4	10 80	9 39
8	11 00	10 10

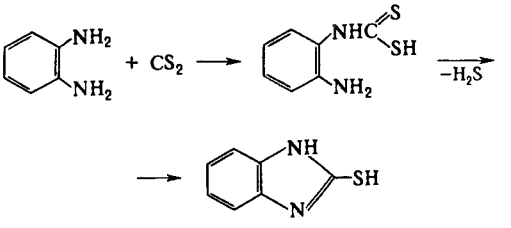
Особенно высокой основностью (pK_a 12,03) обладает 1,8-*бис (диметиламино)нафталин* (т наз протонная губка) При повыш г рах Д взаимод с моно и дикарбоновыми к-тами или их хлорангидридами, превращаясь в амидоамины, диамиды или полиамиды Последние образуются также при термич дегидратации солей Д с карбоновыми к-тами Эта р ция лежит в основе пром способа произ ва ряда полиамидов (см , напр , *Полигексаметиленадипинамид*) С фосгеном образуют диизоцианаты или полимочевины 1,1-Д $H_2NCRR'NH_2$ (*гем*-диамины, аминали, N, N ацетали) нестабильны, легко гидролизуются с образованием NH_3 и карбонильного соединения N, N, N, N′-Тетразамещенные 1,1-Д более стабильны, их используют в орг синтезе, напр тетраметилдиаминометан $[(CH_3)_2N]_2CH_2$ – эффективный агент аминометилирования (см *Манниха реакция*)

Д с группами NH_2 у соседних атомов углерода с карбоновыми к-тами, CS_2, дикетонами или диальдегидами, α β непредельными к тами, мочевиной и 1,2-гликолями образуют гетероциклы, напр имидазолины (ф-ла I), 2 меркаптобензимидазолы (II), хиноксалины, производные диазепинов, этиленмочевины (2-имидазолидиноны) и разл производные пиперазина

$$H_2NCH_2CH_2NH_2 + RCOOH \xrightarrow[-H_2O]{} RCONHCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{}$$



I



II

Алифатич Д в пром-сти получают низшие – аммонолизом дигалогензамещенных углеводородов, напр $ClCH_2CH_2Cl + 2NH_3 \rightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2$, восстановит аминированием аминоспиртов либо акрилонитрила

$H_2NROH + NH_3 \xrightarrow{H_2} H_2NRNH_2$, $CH_2=CHCN + NH_3 + 2H_2 \rightarrow H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$, высшие – обычно гидрированием динитрилов $NCRCN + 4H_2 \xrightarrow{NH_3} H_2NCH_2RCH_2NH_2$

Алифатич Д могут быть получены также восстановит аминированием дикарбоновых к-т и лактамов или гидрированием аминонитрилов Препаративно алифатич Д синтезируют по р-циям Габриеля, Гофмана, Шмидта, гидроаминированием продуктов озонолиза циклоолефинов, аминированием гликолей и др Нек-рые высшие Д синтезируют на основе бутадиена и гидроксиламина

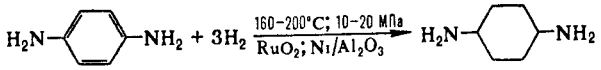
$$2CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow[Ti^{3+}]{NH_2OH}$$

$$H_2NCH_2CH=CHCH_2CH_2CH=CHCH_2NH_2 \xrightarrow{H_2}$$

$$\rightarrow H_2N(CH_2)_8NH_2$$

Ароматич Д в пром сти чаще всего получают каталитич гидрированием соответствующих динитросоединений или нитроанилинов, реже – восстановлением (Fe с HCl или H_2SO_4, Na_2S) этих же соединений Препаративно ароматич Д синтезируют по р-ции Гофмаиа, аминированием изомеров дихлорбензола или хлоранилина водным р-ром NH_3 в присут галогенидов Cu

Алициклич. Д. могут быть получены аналогично алифатич. Д. Шестичленные алициклич. Д. обычно синтезируют гидрированием ароматич. Д., динитросоединений или нитроанилинов, напр.:



Они м. б. получены также перегруппировкой диамидов или диазидов циклогександикарбоновых к-т по Гофману и Курциусу соответственно.

Третичные алифатич., ароматич. и алициклич. Д. синтезируют алкилированием соответствующих первичных Д. алкилгалогеиидами, спиртами, диметилсульфатом или восстановит. аминированиием альдегидов диаминами.

Важиейшие циклич. Д. (пиперазин и его аналоги) в промсти обычно получают циклоаминированием моно- и диалканоламинов, а также циклизацией N-(β-гидроксиэтил)-этилендиамина, дезаминированием диэтилентриамина, пиролизом гидрохлоридов моноалканоламинов и др.

Применяют Д. в произ-ве полиамидов, полиимидов, полимочевии, полиуретаиов, ПАВ, ВВ, текстильно-вспомогат. в-в, красителей, ингибиторов коррозии и термич. полимеризации диеновых углеводородов, ионообменных смол, присадок, антиоксидантов и др. См., напр., *Бензидин, Гексаметилендиамин, Диаминоантрахиноны, Диаминодиоксиантрахиноны, 4,4'-Диаминодифенилметан, 4,4'-Диаминодифениловый эфир, «Диамины», Додекаметилендиамин, Ксилилендиамины, Пиперазин, Толуилендиамины, Фенилендиамины, Этилендиамин.*

Лит Томилов А П, Смирнов С К, Адиподинитрил и гексаметилендиамин, М, 1974, Мономеры для поликонденсации Сб ст, пер с англ, М, 1976, Якушкин М И, Производство динитрилов фталевых кислот и ксилилендиаминов, в кн Справочник нефтехимика, т 2, Л, 1978, с 278, Общая органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1982, с 113–23, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 7, N Y, 1979, p 580 96, v 2, N Y, 1978, p 348 54, Barnes C M, Rase H F, «Ind Eng Chem Prod Res Dev», 1981, v 20, № 2, p 399–407

М И Якушкин

«ДИАМИ́НЫ», техн. назв. N-замещенных триметилендиаминов общей ф-лы $RNH(CH_2)_3NH_2$, где R – насыщенный или ненасыщенный алифатич. радикал с числом атомов углерода 8–18; катионные и неионогенные ПАВ.

Получают «Д.» из первичных аминов (сырьем для к-рых служат олиновая к-та, стеарин, соевое и кокосовое масла, гидрир. и негидрир. животные жиры) и акрилонитрила по р-ции:

$$RNH_2 + CH_2{=}CHCN \xrightarrow{t} RNHCH_2CH_2CN \xrightarrow[кат]{H_2,\ t^\circ} \rightarrow RNH(CH_2)_3NH_2$$

В зависимости от жирно-кислотного состава сырья «Д.» могут быть твердыми, пастообразными или жидкими. Не раств в воде, ограниченно раств. в изопропаноле, бензоле, циклогексаие, уайт-спирите, CCl_4. «Д.» – эффективные эмульгаторы нефтепродуктов, мн. орг. р-рителей, мономеров, смол; гидрофобизаторы пигментов и наполнителей; добавки, усиливающие адгезиоиное сцеплеиие ингредиентов дорожного покрытия; многофункцион. присадки к углеводородным топливам.

Ниже описаны наиб. важные производные «Д.». Ацетаты диаминов (N-алкил-N, N'-триметилендиаммоний диацетаты) $[\overset{+}{R}NH_2(CH_2)_3\overset{+}{N}H_3][CH_3COO^-]_2$, твердые в-ва; d_4^{85} 0,890–0,989; т. заст. 45–83 °С, т. всп. 165–240 °С; применяются в качестве эмульгаторов для эмульсий прямого типа, флокулянтов, облегчающих фильтрац. очистку техн. жидкостей, гидрофобизаторов текстильных материалов, древесины. пластмасс и др., антислеживателей удобрений и порошковых материалов, вспомогательных в-в в произ-ве пигментов, красок и защитных смазок; зарубежные аналоги – Dinoramac C, O, S (Франция), Duomac (США) Диаминдиолеат (N-октадеценил-N,N'-триметилендиаммоний диолеат, катионат-7) $[C_{17}H_{33}CH_2\overset{+}{N}H_2(CH_2)_3\overset{+}{N}H_3][C_{17}H_{33}COO^-]_2$, пастообразное в-во; d_4^{60} 0,875; т. заст. 17–39 °С, т. всп. 200–300 °С (в зависимости от состава примесей, составляющих 4–6%); эмульгатор для эмульсий обратного типа, ингибитор коррозии, присадка к смазочным маслам и защитным смазкам, компонент смазок, применяемых при обработке металлов давлением; зарубежные аналоги – Inipol 002 (Франция), Duomeen TDO (США). Гидроксиэтилированные диамины [N-алкил-N, N', N'-три(полиоксиэтилен)триметилендиамины]

$$\begin{matrix} RNCH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2O)_yH \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (CH_2CH_2O)_xH \quad (CH_2CH_2O)_zH, \end{matrix}$$

где n = x + y + z = 3–12; пастообразные или жидкие в-ва; d_4^{20} 0,922–1,01; т. заст. 10–20 °С, т. всп. 220–235 °С; эмульгаторы и солюбилизаторы углеводородных масел, смачиватели текстильных материалов, ингибиторы коррозии; зарубежные аналоги – Dinoramox (Франция), Ethoduomeen (США).

«Д.» обладают бактерицидным и бактериостатич. действием.

Лит Поверхностно-активные вещества Справочник, под ред А А Абрамзона, Г М Гаевого, Л, 1979

Л А Шиц

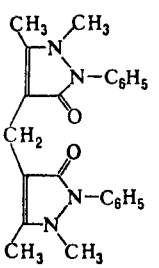
ДИАММОФО́С, высококонцентрир. азотно-фосфорное удобрение; используют также как подкормку для жвачных животных и антипирен. Осн. компонент – $(NH_4)_2HPO_4$. Принципиальная схема произ-ва: взаимодействие H_3PO_4 (при получении подкормки – термической или очищенной экстракционной) с NH_3, гранулирование или кристаллизация, сушка продукта. Содержит 18–19%N, 48–52% усвояемого P_2O_5 и примеси, кол-во к-рых зависит от состава исходной H_3PO_4. Д. выпускают в гранулах (содержаиие гранул размером до 4 мм не менее 95%), в виде порошка либо в виде смеси гранул с порошком. См. также *Аммония фосфаты.*

Лит Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе, под ред Н.Н Постникова, М, 1976, Дохолова А Н, Кармышов В Ф, Сидорина Л М, Производство и применение фосфатов аммония, М, 1986

В Ф Кармышов

ДИА́НОВЫЕ ЭПОКСИ́ДНЫЕ СМО́ЛЫ, см. *Эпоксидные смолы.*

ДИАНТИПИРИЛМЕТА́Н [4,4'-метилен-*бис*-(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3-пиразолон), ДАМ], мол. м. 388,47; бесцв. кристаллы; т. пл. 179 °С (моногидрата 156 °С); хорошо раств. в спиртах, кетонах, $CHCl_3$, дихлорэтане, плохо – в воде (0,04%). Слабое основание; pK_a для моно- и дипротонированной форм соотв. 2,25 и 0,15. Образует со мн. металлами комплексы $[MR_n]X_m$ и ионные ассоциаты $(RH)_{n-m}[MX_n]$, где M = Ti, Zr, Hf, Th, Fe, Co, РЗЭ и др., X – однозарядный анион, *m* – степень окисления металла. Получают взаимод. антипирина с формальдегидом в кислой среде.



ДАМ – ингибитор кислотной коррозии, флотореагент. Он применяется также как экстрагент при получении особо чистых в-в, выделении радиоактивных отходов. В аналит. химии используется для экстракц. разделения элементов, близких по хим. св-вам (напр., Zn и Cd, Co и Ni, Nb и Ta), концентрирования св. 54 элементов (в т.ч. Co, U, Mo, Pt, РЗЭ). С помощью ДАМ определяют гравиметрически Cd, P, Si, Tl, Pt, Os и др., фотометрически Ti, Co, Fe, Bi, нефелометрически Hg, полярографически Sb и Cd.

Лит Дпантпирилметан и его гомологи как аналитические реагенты, Пермь, 1974, Петров Б И, Шестакова Г Е, Живописцев В П, «Ж аналит химии», 1983, т 38, в 1, с 80–83

В П Живописцев

ДИАРИЛМЕТА́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, см. *Арилметановые красители.*

ДИАСТЕРЕОМЕ́РЫ, см. *Изомерия.*

ДИАСТЕРЕОТО́ПИЯ, см. *Топные отношения.*

ДИАЦЕТИ́Л (2,3-бутандион, диметилглиоксаль) $CH_3COCOCH_3$, мол. м. 86,1; желто-зеленая жидкость с запахом топленого масла; т. пл. – 2,4 °С, т. кип. 88–89 °С; d_4^{18} 0,9808; n_D^{20} 1,3951; раств. в воде (25%) и орг. р-рителях. Образует азеотропную смесь с метанолом (т. кип. 62 °С, 25% Д.). Сильно летуч.

Д. содержится в коровьем жире, нек-рых эфирных маслах, обжаренном кофе, цикории, продуктах гидролиза древесины и пиролиза табака.

При действии на Д. разб. щелочи образуется 2,5-дигидрокси-2,5-диметил-1,4-циклогександион, конц. щелочи – *п*-ксилохинон. Подобно др. 1,2-дикетонам, с *о*-фенилендиамином Д. дает производное хиноксалина, с NH_3 и альдегидами – имидазола. При окислении гидропероксидами образуется уксусная к-та или ее ангидрид.

Синтезируют Д. осторожным окислением метилэтилкетона или его нитрозированием с послед. гидролизом:

$$CH_3CH_2COCH_3 \xrightarrow{NaNO_2,\ HCl} CH_3C(=NOH)COCH_3 \xrightarrow{H^+}$$

$$\rightarrow CH_3COCOCH_3 + NH_2OH$$

Д. получают также действием сильных неорг. к-т в присут. солей Hg на диацетилен, винилацетилен или винилметилкетон и дегидратацией 2,3-бутандиола. Идентифицируют Д. по т-ре плавления его монофенилгидразона (133 °С).

Д. применяют для ароматизации пищ. продуктов, дубления желатины в фотографич. эмульсиях.

О диоксиме Д. см. *Диметилглиоксим.*

Лит Препаративная органическая химия, пер с польск, М – Л, 1964, с 239–40, Ullmanns Encyclopadie, 4 Aufl, Bd 14, Weinheim, 1977, S 214, 216

И В Хвостов

ДИАЦЕТИЛЕ́Н (1,3-бутандиин) $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$, мол. м. 50,06; т. пл – 36,4 °С, т. кип. 10,3 °С; d_4^0 0,736; n_D^{20} 1,4386; $\Delta H^0_{исп}$ 22,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 472,8 кДж/моль; C_p^0 73,69 Дж/(моль·К); S^0_{298} 250,2 Дж/(моль·К); раств. в орг. р-рителях, воде (в 1 объеме 4,6 объема Д.).

По хим. св-вам Д. близок *ацетилену*, однако значительно более взрывоопасен. Устойчив ниже 0 °С, при комнатной т-ре самопроизвольно полимеризуется. При взаимод. с аммиачными р-рами солей Cu(I) образует легко взрывающиеся ацетилениды $CuC{\equiv}CC{\equiv}CH$ и $CuC{\equiv}CC{\equiv}CCu$. Метиновые атомы Н в молекуле Д. могут замещаться: а) оба одновременно, напр. при получении реактива Иоцича $ClMgC{\equiv}CC{\equiv}CMgCl$; б) только один, как в р-ции Манниха:

$$HC{\equiv}CC{\equiv}CH + CH_2O + (CH_3)_2NH\cdot HCl \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} HC{\equiv}CC{\equiv}CCH_2N(CH_3)_2\cdot HCl$$

При взаимод. с ацетоном Д. превращается в «дииндиол» $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CC{\equiv}CC(OH)(CH_3)_2$ – реактив, используемый во мн. орг. синтезах (аналогично реактиву Гриньяра).

Присоединение по тройным связям Д. происходит последовательно. При его гидрировании можно получить дивинил, при хлорировании – гексахлор-2-бутен, при взаимод. со спиртами – $HC{\equiv}CCH{=}CHOR$ и $CH_3C{\equiv}CCH(OR)_2$, при р-ции с H_2O – диацетил, при взаимод. с алкиламинами или тиолами – соответствующие замещенные винилацетилена.

Д. – побочный продукт при получении ацетилена электрокрекингом метана. Получают его димеризацией ацетилена (кат. – CuCl) дегидрохлорированием 1,4-дихлор-2-бутина или 1,2,3,4-тетрабромбутана, напр.:

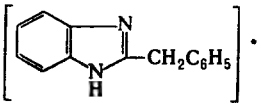
$$CH_2BrCHBrCHBrCH_2Br \xrightarrow[KOH + C_2H_5OH]{150-160\,^\circ C} Д. + 4HBr$$

В высоких концентрациях Д. вызывает паралич дыхания.

Лит Физер Л, Физер М, Реагенты для органического синтеза, т 1, М, 1970, с. 252–53.

Г В Дроздов

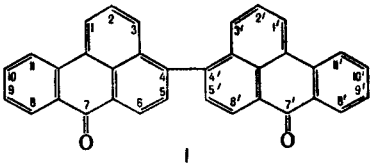
ДИБАЗО́Л (гидрохлорид 2-бензилбензимидазола), мол. м. 244,7; бесцв. кристаллы горько-соленого вкуса; т. пл. 182–186 °С; плохо раств. в воде, ацетоне и хлороформе, легко – в этаноле; гигроскопичен. Получают сплавлением



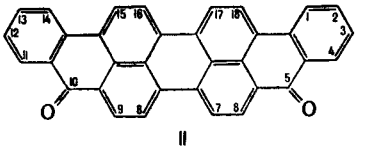
о-фенилендиамина с фенилуксусной к-той с послед. гидрохлорированием образовавшегося продукта. Д. – сосудорасширяющее, гипотензивное и спазмолитич. ср-во.

Б. А. Медведев.

4,4′-ДИБЕНЗАНТРОНИ́Л [4,4′-*бис*-(бенз[*d, e*]антрацен)-7,7′-дион] (ф-ла I), мол. м. 458,5; желтые кристаллы; т. пл. 330–333 °С (с разл.); не раств. в воде, очень плохо раств. в



I



II

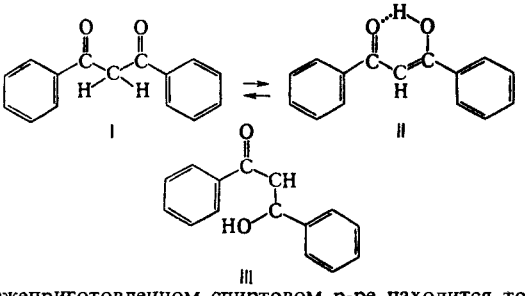
низкокипящих орг. р-рителях, напр. уксусной к-те, бензоле, ацетоне, метаноле, легче – в трихлорбензоле, нитробензоле (с зелено-голубым окрашиванием); в конц. H_2SO_4 раств. с появлением красной окраски. Д. превращается в дибензантрон (виолантрон, II) при нагр.: со спиртовым р-ром КОН при 170–180 °С, с $AlCl_3$ в трихлорбензоле при 140 °С; с 80–90%-ной H_2SO_4 при 115–140 °С (кат. – $NaNO_2$ или Na_3AsO_4); при 425 °С в течение 25 мин. Окисляется MnO_2 в 96%-ной H_2SO_4 при 25–40 °С в 16,17-дигидроксибензантрон (16,17-дигидроксивиолантрон), метиловый эфир к-рого – кубовый зеленый краситель.

Д. получают нагреванием бензантрона в спиртовом р-ре КОН при 120 °С (кат. – CH_3COONa); выход 82%. Д., его галогеи- и нитропроизводные (синтезируют из соответствующих бензантронов) – промежут. продукты в произ-ве антроновых кубовых красителей – виолантрона и его производных. См. также *Полициклические кубовые красители.*

Лит., Химия синтетических красителей, под ред. К Венкатарамана, пер. с англ, т 5, Л, 1977, с 165–88

Н Б Карпова.

ДИБЕНЗОИЛМЕТА́Н (1,3-дифенил-1,3-пропандион, бензоилацетофенон, β-гидроксихалкон), мол. м. 224,25; т. пл. 80–81 °С (кето-форма, ф-ла I), 71 °С (енольная *цис*-форма, II) и 77–78 °С (енольная *транс*-форма, III); т. кип. 219 °С, 140–141 °С/1 мм рт. ст. В р-рах существует в двух равновесных формах – кетонной и енольной, стабилизированной сильной внутримол. водородной связью:



I II

III

В свежеприготовленном спиртовом р-ре находится только форма II; pK_a 13,75 (30 °С, 75%-ный водный диоксан). Д. практически не раств. в воде, раств. в эфире, CCl_4, бензоле, хлороформе, водных р-рах щелочей.

48 ДИБЕНЗОКСАЗЕПИН

Водород в группе CH_2 Д очень реакционноспособен действием Br_2 в CH_3COOH при 25 °С получают дибензоилбромметан, при взаимод с HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ при 0 °С – дибензоилнитрометан, действием кетена при 80–110 °С 1,1-дибензоилацетон Д образует соли и комплексы с мн. элементами, в т ч с РЗЭ, хорошо р-римые в орг р-рителях

Получают Д конденсацией ацетофенона с этилбензоатом при 150–160 °С (кат – $NaOC_2H_5$), препаративно – конденсацией бензальдегида с CH_3MgI или метилбензоата с ацетофеноном (кат – $NaNH_2$)

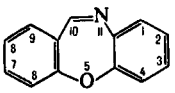
Цветная р-ция Д (форма II) с р-ром $FeCl_3$ дает красно-фиолетовое окрашивание

Д – комплексообразующий агент; применяется в экстракционном анализе Ag, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ga, Hg, In, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, Se, Th, Tl, Tl(III), U(IV), Zn, Zr, в спектрофотометрич и гравиметрич анализе урана Хелатные комплексы Д с Cu и Al проявляют каталитич активность при полимеризации бутадиенов, при получении полиуретанов

Лит Органические реагенты в неорганическом анализе пер с чеш, М 1979, с 633

Н Б Карпова

ДИБЕНЗОКСАЗЕПИ́Н (дибензо [*b, f*]-1,4-оксазепин, си-ар, CR), мол м 195,22, кристаллы желтого цвета, т пл 72 °С, т



кип ок 340 °С, летучесть 0,0012 мг/л (20 °С), раств в воде 0,008%, легко раств в этаноле, диэтиловом эфире, умеренно – в бензоле, петролейном эфире Хим св-ва обусловлены электрофильностью атома С в положении 10, легко окисляется с образованием смеси нетоксичных в-в

Синтезируют по схеме

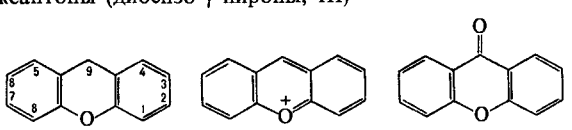
$$o\text{-}H_2NC_6H_4OC_6H_5 \xrightarrow{CH_2O} o\text{-}OCHNHC_6H_4OC_6H_5 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows o\text{-}HOCH{=}NC_6H_4OC_6H_5 \xrightarrow{(H_3PO_4)} Д$$

Д сильно раздражает глаза, дыхат пути и кожу В концентрациях $\sim 10^{-6}$ мг/л обладает слезоточивым действием, в концентрации 10^{-4} мг/л дополнительно возникает стернитное (раздражение верх дыхат путей) и крапивное действие, к-рое становится непереносимым при концентрациях порядка 10^{-3} мг/л, $ICт_{50}$ 0,005 мг мин/л Сухой Д при попадании на кожу вызывает сильную эритему, к-рая проходит через 20–30 мин после смывания Д водой с мылом (содой) Защита от Д – противогаз

В И Емельянов

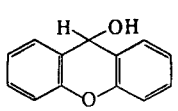
ДИБЕНЗОПИРА́НЫ (ксантены), производные ксантена (ф-ла I) Важнейшие Д – соли ксантилия (дибензопирилия, II) и 9-ксантоны (дибензо-γ-пироны, III)



I II III

Ксантен – желтые кристаллы, т пл 100,5 °С, т кип 315 °С, раств в диэтиловом эфире, плохо – в этаноле и воде

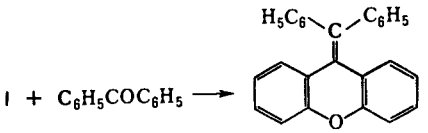
Соли ксантилия окрашены в желтый или красный цвет, устойчивы только в присут сильной к-ты В водных р-рах образуют бесцв сольватированные производные – ксантогидролы (IV)



IV

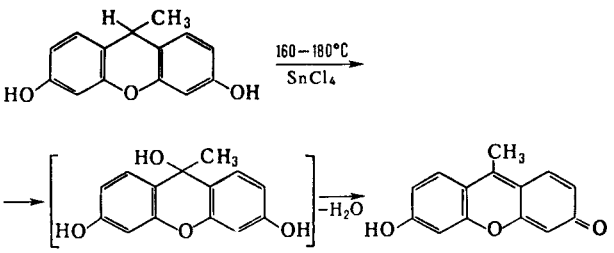
9-Ксантон – желтые кристаллы, т пл 174–175 °С, т кип 351 °С/730 мм рт ст, раств в горячем этаноле, плохо в горячей воде, диэтиловом эфире, бензоле, холодном этаноле (0,55 г в 100 мл, 20 °С) Слабое основание Разлагается при 860 °С с образованием дибензофурана Молекула ксантона – структурный фрагмент растит гликозидов

Р-ции Д, не замещенных в положении 9, сходны с р-циями дифенилметана и дифенилового эфира На свету они конденсируются с бензофеноном или с IV, напр

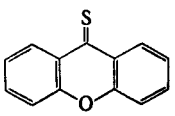


Ксантен при действии H_2CrO_4 или разб HNO_3 окисляется в III, при действии дымящей HNO_3 нитруется в положения 2 и 7

Производные Д, замещенные в положении 9, при нагр с конц H_2SO_4 дают II 9-Арилксантены окисляются под действием MnO_2, PbO_2 или H_2CrO_4 в 9-арил-9-ксантогидролы, с кислородом воздуха образуют пероксиды 2-Гидроксиксантены окисляются окислителями или кислородом воздуха в изоксантоны, напр

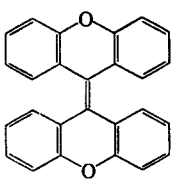


При взаимод с серой и Na_2S ксантен превращается в ксантион (V) Под действием бутиллития, а затем CO_2 образует ксантен-9-карбоновую к-ту Сплавление с твердым KOH (260 °С) приводит к *о о'*-дигидроксидифенилметану



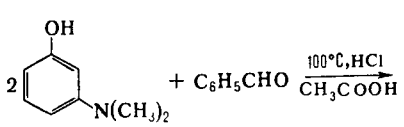
V

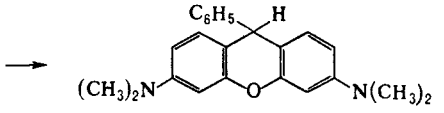
Нуклеоф замещение катиона II идет в положение 9 и приводит к производным соед IV, к-рые легко окисляются в III Последний обладает ароматич св-вами, в р-ции, характерные для карбонильной группы, не вступает, лишь с гидразином образует гидразон Окисление алкилксантонов $KMnO_4$ или H_2CrO_4 приводит к ксантокарбоновым к-там При щелочном восстановлении ксантона под действием Zn + NaOH или амальгамы Na в спирте образуется соед IV, натрием – соед I При действии кислых восстановителей (Zn + HCl) образуется диксантилен (VI) Каталитич восстановление соед III в мягких условиях приводит к I При галогенировании III образует 2,7-дигалогенксантон, с хлористым тионилом или оксаллилхлоридом – 9,9-дихлорксантен, при нитровании – смесь 2,4-, 2,7- и 2,8-динитроксантонов При взаимод с P_2S_5 дает соед IV, к-рое при действии щелочей переходит обратно в III



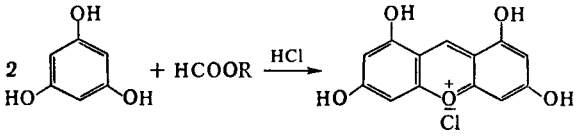
VI

Ксантен получают конденсацией фенола с *о*-крезолом в присут $AlCl_3$, а также восстановлением II и III, производные – конденсацией фенолов с альдегидами или кетонами в присут кислых реагентов, напр





Соли II синтезируют в присут. к-т по р-ции:



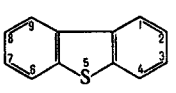
Соед. III получают пиролизом салициловой к-ты или ее производных (ариловых эфиров, ацетатов). Определяют колориметрически, первоначально восстанавливая амальгамой Na в IV и получая окрашенные соед. при действии H_2SO_4.

Соед. II и III применяют в синтезе ксантеновых красителей, напр. флуоресцеина, эозина, родамина. Соед. III обладает инсектицидным действием против клещей, тлей, гусениц, личинок. Соед. I – фунгицид.

Лит., Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 36–38

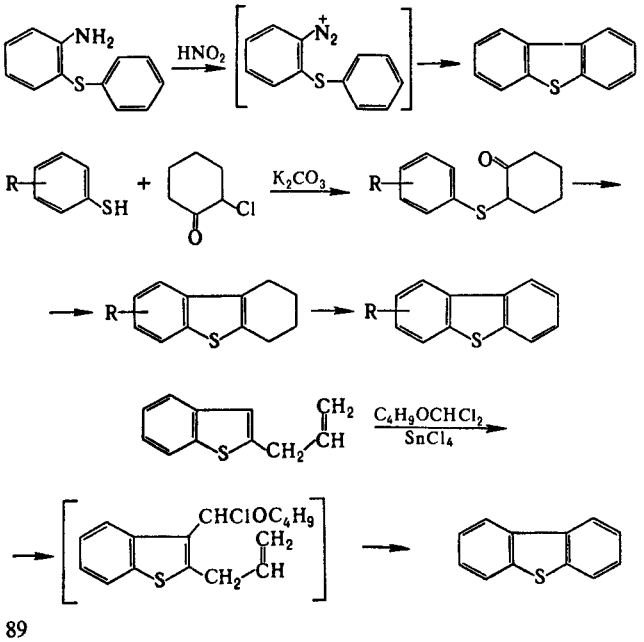
Е. Н. Караулова.

ДИБЕНЗОТИОФЁН (дибензо[*b*,*d*]тиофен, дифениленсульфид), мол. м. 184,26; бесцв. кристаллы; т. пл. 98,9 °С, т. кип. 332–333 °С; раств. в этаноле, эфире и беизоле; μ 2,797·10^{-30} Кл·м.

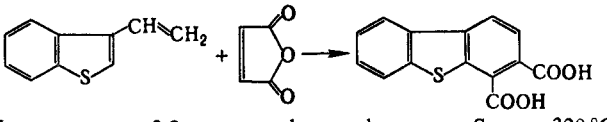


Д. термически устойчив (не разлагается до 425 °С), обладает ароматич. св-вами. Электроф. замещение идет гл. обр. в положение 2, второй заместитель направляется в положение 8 (реакц. способность др. положений уменьшается в ряду: 3 > 4 > 1). Металлирование с помощью C_4H_9Li идет в положение 4 (Li в диоксане расщепляет гетероцикл). $Na_2Cr_2O_7$ в орг. к-тах и Cl_2 в CCl_4 окисляют Д. до сульфоксида, орг. надкислоты – до сульфона. Последний замещается по положению 3, что позволяет после восстановления сульфона с помощью $LiAlH_4$ получать соответствующие производные Д. Сильные алкилирующие ср-ва алкилируют Д. по атому S с образованием дибензотиофениевых солей.

Д. и тетрагидродибензотиофен содержатся в высококипящих фракциях нефти в кол-ве до 6–8%. Д. присутствует также в фенантрене, получаемом из кам.-уг. смол. Синтезируют Д. взаимод. дифенила с S и $AlCl_3$ (выход 80%), а также по р-циям:



Дибензотиофенкарбоновые к-ты получают из 3-винилбензотиофена по р-ции Дильса–Альдера с послед. дегидрированием:



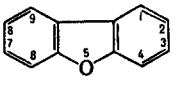
При взаимод. 2,2-дииодперфтордифенила с S при 320 °С образуется перфтордибензотиофен.

Сульфоны Д. и нек-рых его производных увеличивают адсорбцию дисперсных красителей гидрофобными полимерами. Д. и его арилпроизводные применяют как диэлектрич. и гидравлич. жидкости.

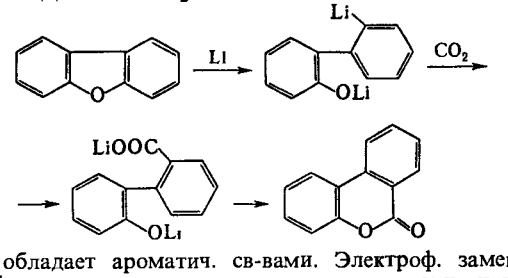
Лит. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 2, М., 1954, с. 127–33, Реакции серы с органическими соединениями, Новосиб., 1979, с. 94, 136, 139, Hartough H. D., Meisel S. L., Compounds with condensed thiophene rings, L., 1954 (The chemistry of heterocyclic compounds, N 7), p. 225–82; Ashby J., Cook C. C., «Advances in Heterocyclic Chemistry», 1974, v. 16, p. 181–288.

В. И. Шведов.

ДИБЕНЗОФУРА́Н (дифениленоксид), мол. м. 168,2; бесцв. кристаллы; т. пл. 86–87 °С (пикрата – 84 °С), т. кип. 287 °С, 154–154,5 °С/20 мм рт. ст.; n_D^{99} 1,6079; раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, умеренно – в горячей воде; перегоняется с водяным паром; μ 10·10^{-30} Кл·м (при т. пл.).



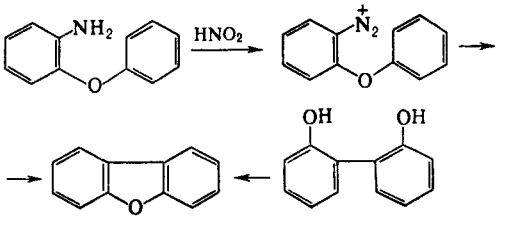
Д. термически устойчив. При действии щелочей гетероцикл легко раскрывается с образованием производных дифенила: при нагр. с Na образуется 2-гидроксидифенил, с KOH – 2,2′-дигидроксидифеиил (присутствие нитрогруппы облегчает расщепление гетероцикла). Расширение фуранового цикла с образованием 3,4-бензокумарина происходит при взаимод. Д. с Li и CO_2:



Д. обладает ароматич. св-вами. Электроф. замещение (сульфирование, галогенирование, алкилирование и ацилирование по Фриделю–Крафтсу, формилирование по Гаттерману, хлорметилирование) идет в положение 2; исключение – нитрование и металлирование, при к-рых замещение идет соотв. в положения 3 и 4. Атом Li м. б. введен в любое положение обменом галогена на металл. Электронодонорная группа направляет замещение в кольцо, в к-ром она находится, электроноакцепторная – в др. кольцо. Аминогруппа в Д. легко замещается на атом галогена действием HNO_2, HHal и CuHal (по Зандмейеру).

Na в жидком NH_3 восстанавливает Д. до 1,4-дигидродибензофурана. Над Pt Д. гидрируется до тетрагидропроизводных, а над никелем Ренея – до гексагидро- и додекагидропроизводных.

Д. синтезируют пиролизом фенола, дифенилового эфира или *о*-фенилфенола над оксидами металлов. Его получают также из *о*-аминодифенилового эфира и 2,2′-дигидроксидифенила:

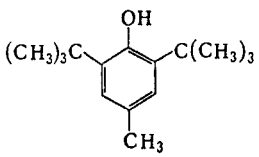


Производные Д. обычно получают введением заместителей в легко доступный Д.

Фрагмент Д. входит в молекулу морфина. Производные Д обладают анестезирующей, бактерицидной и противовирусной активностью.

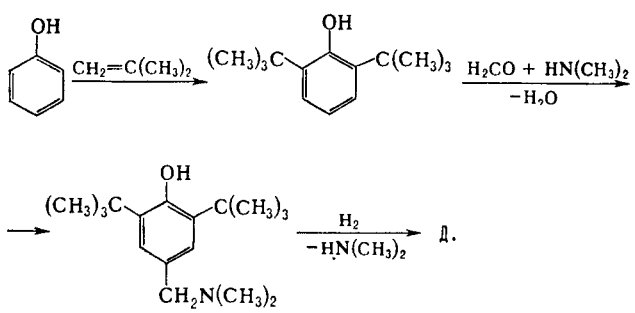
Лит Парам У., в кн. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 2, М., 1954, с. 96–111; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 167–70 *В. И. Шведов*

2,6-ДИ-*трет*-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНО́Л, мол. м. 220,36; бесцв. кристаллы; т. пл. 70 °С, т. кип. 265 °С, 191 °С/100 мм рт. ст., 146 °С/12,9 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,048; насыпная масса 0,654 г/см^3; η 3,22 мПа·с (80 °С), летуч, легко возгоняется; раств. в ацетоне, этаноле, алифатич. углеводородах, бензоле, жирах, сложных эфирах.



Д. – типичный пространственно-затрудненный фенол (группа ОН экранирована *трет*-бутильными группами). В отличие от незатрудненных фенолов не раств. в водных и спиртовых р-рах щелочей, имеет пониж. кислотность – pK_a 12,33 (в воде), 17,18 (в метаноле). Электроф. бромирование и нитрование приводят к образованию соотв. замещенных *п*-бром- и *п*-нитроциклогексадиенонов. При взаимод. Д. с одноэлектронными окислителями или радикалами образуется малоактивный феноксильный радикал, в результате чего ингибируется радикально-цепное окисление.

Осн. способ получения Д. – алкилирование *п*-крезола изобутиленом (кат. – конц. H_2SO_4, полифосфорная к-та, алкилсульфокислоты или др.) по периодич. или непрерывной схеме при атм. либо повыш. давлении. Д. выделяют ректификацией или кристаллизацией из водного р-ра метанола либо пропанола; выход 90–95%. В СССР разработан способ получения Д. из более доступного сырья – фенола:



Фенол алкилируют изобутиленом (кат. – фенолят Al) в отсутствие влаги при т-ре не выше 100 °С и повыш. давлении. Выход 2,6-ди-*трет*-бутилфенола за один проход 70% от теории. Аминометилирование проводят при 80–100 °С в р-ре метанола; сырой продукт подвергают гидрогенолизу (кат. – сплав Ni + Al; Ni + Cr или Ni + Cu) при 140–160 °С, после чего перекристаллизовывают из метанола или этанола. Выход Д. практически количественный.

Д. – неокрашивающий термостабилизатор для СК, светлых и цветных резиновых изделий, мн. пластиков, пропиленового волокна; ингибитор полимеризации при каталитич. окислении аллилового спирта в глицидный спирт и глицерин (добавки до 0,5%); антиоксидант витаминов, масел, жиров (разрешенные добавки 0,02%) и мн. орг. в-в; препарат (дибунол) для лечения рака мочевого пузыря, ожогов и трофич. язв.

Выпускается Д. под торговыми назв.: агидол I, агидол АО-1, алкофен Б и алкофен БП, дибунол (СССР), ионол (США), антиоксидант 4 (ЧССР), ВНТ (Великобритания, ФРГ, Франция, Япония, СФРЮ), топанол О и топанол ОС (Великобритания) и др.

Д. горюч, т. воспл. 140 °С, т. самовоспл. 350 °С; пылевоздушные смеси взрывоопасны, ниж. КПВ 22 г/м^3. $ЛД_{50}$ 450 мг/кг (мыши, внутрибрюшинно), 2000 мг/кг (крысы, перорально); ПДК 50 мг/м^3.

Лит Ершов В. В., Никифоров Г. А., Володькин А. А., Пространственно затрудненные фенолы, М., 1972, Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П., Химия и технология стабилизации полимерных материалов, М., 1981, Химические добавки к полимерам. Справочник, 2 изд., М., 1981 *В. В. Ершов*

ДИБУТИЛСЕБАЦИНА́Т (дибутиловый эфир себациновой к-ты) $C_4H_9OCOCH_2(CH_2)_6CH_2COOC_4H_9$, мол. м. 314, бесцв. жидкость; т. пл. –12 °С, т. кип. 344–345 °С, 180 °С/3 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,936; n_D^{25} 1,4391; η 7–11 мПа·с (20 °С), давление пара при 60 °С 0,4 Па; р-римость в воде 0,005% (25 °С), воды в Д. 1,6% (20 °С). Обладает всеми хим. св-вами, характерными для *эфиров сложных* алифатич. дикарбоновых к-т. Получают Д. этерификацией себациновой к-ты бутанолом в присут. бензол- или толуолсульфокислоты. Эфир-сырец нейтрализуют водным р-ром NaOH или Na_2CO_3; эфир обрабатывают сорбентом или перегоняют в вакууме. Д. – пластификатор поливинилхлорида и его сополимеров, поливинилбутираля, простых и сложных эфиров целлюлозы, полистирола, полиакрилатов, каучуков. Его разрешено применять в полимерных пленках для упаковки пищ. продуктов.

Т. вспл. 183 °С. ПДК 10 мг/м^3.

Объем мирового произ-ва Д. – неск. десятков тыс. т/год.

Лит Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е., Пластификаторы для полимеров, М., 1982, Encyclopedia of polymer science and technology, v. 10, N. Y., 1969 *Л. М. Болотина*

ДИБУТИЛФТАЛА́Т (дибутиловый эфир *о*-фталевой к-ты) $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$, мол. м. 278,35; бесцв. жидкость; т. заст. –40 °С, т. кип. 340 °С (с разл.); d_4^{25} 1,047; n_D^{25} 1,4920, η 19–23 мПа·с (20 °С); $\Delta H^0_{исп}$ 79,2 Дж/моль при 150 °С; давление насыщениого пара 133 Па; μ $9{,}40 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (20 °С); ε 6,44 (30 °С); γ $35{,}6 \cdot 10^{-3}$ Н/м (25 °С). Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне; р-римость в воде 0,1%. Обладает хим. св-вами, характерными для *эфиров сложных* ароматич. к-т. Получают Д. этерификацией фталевого ангидрида бутанолом в присут. кислого катализатора, напр. бензолсульфокислоты, при 120–140 °С по периодич. или непрерывной схеме. Реакц. смесь нейтрализуют водными р-рами гидроксидов или карбонатов щелочных металлов, отмывают водой; избыток бутанола удаляют острым перегретым паром. Продукт обрабатывают сорбентами, напр. активированными углем или глиной, и фильтруют. Д. – пластификатор поливинилхлорида, каучуков и нек-рых эфиров целлюлозы.

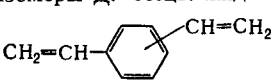
Т. вспл. 175 °С, т. самовоспл. 390 °С. Малотоксичен; ПДК в воздухе 0,5 мг/м^3, в воде водоемов 0,2 мг/л.

Мировое произ-во – более 100 тыс. т/год (1980).

Лит Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е., Пластификаторы для полимеров, М., 1982 *Л. М. Болотина*

ДИВИНИ́Л, то же, что *1,3-бутадиен*.

ДИВИНИЛБЕНЗО́ЛЫ (диэтенилбензолы), мол. м. 130,18. *орто-* и *мета*-Изомеры Д. – бесцв. жидкости, *пара*-изомер –



бесцв. кристаллы (см. табл.). Раств. в большинстве орг. р-рителей, не раств. в воде, $\Delta H^0_{обр}$ –187 кДж/моль.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИВИНИЛБЕНЗОЛОВ

Показатель	*о*-Д	*м*-Д *	*п*-Д
Т. пл., °С	–50,3	–52,25	31
Т. кип., °С/мм рт. ст.	79,4/15	210,55, 52/3	95–96/18
$d_4(t°,C)$	0,9325(22)	0,9294 (20)	0,913(40)
$n_D(t°,C)$	1,5759 (22)	1,5761 (20)	1,5820 (40)

* Т. всп. 73,9 °С

Д. обладают всеми св-вами, характерными для олефинов. Присоединяют водород, галогены, галогеноводороды, легко полимеризуются и сополимеризуются с бутадиеном, стиро-

лом, акриловой, метакриловой к тами и их эфирами и др виниловыми мономерами При сополимеризации Д – сшивающие агенты при этом эффективность изомеров возрастает в ряду *о* Д < *м* Д < *п*-Д Для предотвращения самопроизвольной полимеризации под действием света и O_2 воздуха при хранении в Д обычно вводят ингибиторы (4-*трет* бутилпирокатехин, гидрохинон и др), к рые перед использованием Д удаляют промывкой к тами или щелочами и хроматографией (на колонке с Al_2O_3) Т-ра хранения Д не должна превышать 25 °С

В пром-сти смесь *пара-* и *мета*-изомеров Д получают каталитич дегидрированием смеси *п-* и *м*-диэтилбензолов, разбавленной водяным паром, в присут железооксидного кат при 550–650 °С Продукт дегидрирования («печное масло») содержит 16–25% по массе смеси *п-* и *м*-Д Их концентрируют и выделяют азеотропной и экстрактивной ректификацией, кристаллизацией или хемосорбцией солями Cu(I) Техн марки Д содержат 20–25, 50–60 и ок 80% *мета-* и *пара*-изомеров в смеси гл обр с этилвинилбензолом, представляют собой светло-желтые жидкости Типичные св-ва продукта при содержании Д 55% т пл −45 °С, т кип 195 °С, d_4^{25} 0,918, n_D^{25} 1,5605, η1,002 мПа с (25 °С), р римость в воде 0,0052% по массе, р-римость воды в Д 0,054% (25 °С), т всп 61 °С, взрывоопасная концентрация в воздухе ⩾ 1,1%

В лаборатории *п-* и *м*-Д могут быть получены окислением соотв *п-* или *м* диэтилбензола в диацетилбензол с послед гидрированием его до *бис*-(α-гидроксиэтил)бензола и дегидратацией в Д *о*-Д может быть синтезирован совместной тримеризацией ацетилена с дивинилацетиленом в присут кат Циглера–Натты типа (*изо*-$C_4H_9O)_3Al - TiCl_4$

Один из хим методов идентификации бромирование *о-*, *м-* и *п* Д в хлороформе с образованием бесцв кристаллич тетрабромидов (т пл 71 74, 64 и 57 °С соотв)

Применяют *п-* и *м*-Д в произ-ве ионообменных смол, диэлектриков, сорбентов для ГЖХ, как добавки в полиэфирные смолы в лакокрасочной пром сти, при получении каучуков (напр , бутадиеновых) для уменьшения их хладотекучести

Д оказывают вредное влияние на центр иервную систему и кроветворные органы, поражают верх дыхат пути, вызывают нарушения функций печени, ПДК в воздухе производств помещений 5 мг/м^3

Лит Зубакова Л Б Тевлина А С Давыдов А Б Синтетические ионообменные материалы М 1978, Энциклопедия полимеров, т 1, М 1972, с 695 97 Kirk Othmer encyclopedia, v 21 N Y, 1983, p 796

Ф Е Куперман

ДИВИНИЛ-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ, то же, что *бутадиен-нитрильные каучуки*

ДИВИНИЛОВЫЕ КАУЧУКИ, то же, что *бутадиеновые каучуки*

ДИВИНИЛ-СТИРОЛЬНЫЕ КАУЧУКИ, то же, что *бутадиен стирольные каучуки*

ДИВИНИЛСУЛЬФИД (3 тиа 1,4-пентадиен, винилсульфид) $(CH_2{=}CH)_2S$, мол м 86 15, бесцв маслянистая жидкость с неприятным запахом, т кип 84 °С, d_4^{20} 0,9150, n_D^{20} 1,5060, μ 3,54 10^{-30} Кл м, $\Delta H^0_{исп}$ 31,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −44,9 кДж/моль Плохо раств в воде, хорошо – в орг р-рителях

В кислых средах Д легко разлагается водой до H_2S и CH_3CHO Легко хлорируется по связям С=С С HCl, HBr, диалкилдитиофосфатами и тиолами взаимод по схеме

(X = Cl, Br, $(RO)_2P(S)S$, R = алкил, арил) Д окисляется разб H_2O_2 при 50–60 °С до $(CH_2CH_2)_2SO$ Циклизуется в тиофен при 450–560 °С С производными $C(S)(NH_2)_2$ в присут к-т образует 1,3,5 дитиазины С циклопентадиеном и гексахлорциклопентадиеном, α,β непредельными альдегидами и дихлоркарбеном дает продукты циклоприсоединения При нагр присоединяет H_2S, превращаясь в полиэтиленсульфиды Образует гомополимеры и сополимеры

Получают Д взаимод K_2S с ацетиленом при 100–110 °С в ДМСО в присут щелочи (молярное соотношение KOH K_2S = 4 1, тепловой эффект р-ции 437 кДж/моль), р-цией C_2H_2 с серой в ДМСО в присут KOH

Д обнаружен в растениях рода Allium

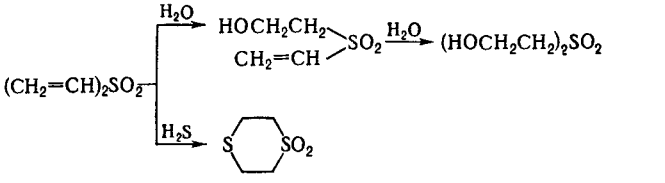
Перспективно применение Д в произ-ве экстрагентов и сорбентов редких, благородных и тяжелых металлов, в качестве вулканизующего агента

Д оказывает депрессивное действие на животных $ЛД_{50}$ 112 мг/кг (мыши, перорально), ПДК в воздухе 0,2 мг/м^3, в воде 0,5 мг/л

Лит Трофимов Б А , Амосова С В , Дивинилсульфид и его произ водные Новосиб 1983

А Ф Коломиец Н Д Чкаников

ДИВИНИЛСУЛЬФО́Н (винилсульфон) $(CH_2{=}CH)_2SO_2$, мол м 118,16, бесцв жидкость, т пл −16 °С, т кип 118–121 °С/20 мм рт ст , d_4^{20} 1,1794, n_D^{20} 1,4782 Хорошо раств в орг р-рителях, плохо – в воде Энергично взаимод с NH_3 и аминами В присут оснований присоединяет воду, спирты и др нуклеоф агенты, напр

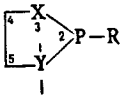


Получают Д дегидратацией $(HOCH_2CH_2)_2SO_2$ фосфорной к-той при 280 °С, пиролизом $[CH_3C(O)OCH_2CH_2]_2SO_2$ при 515 °С в присут 4-*трет*-бутилпирокатехина, дегидрохлорированием $(ClCH_2CH_2)_2SO_2$ орг аминами в апротонных средах, напр в C_6H_6 Д – компонент аппретирующих составов

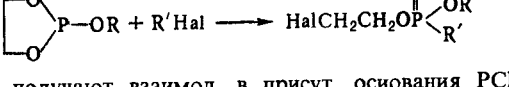
Д высокотоксичен $ЛД_{50}$ 32 мг/кг (крысы, перорально) Обладает сильным кожно-нарывным действием, подобным действию иприта Установлено мутагенное Д в тестах на бактериях

А Ф Коломиец Н Д Чкаников

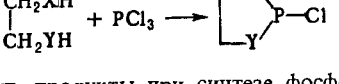
ДИГЕТЕРОФОСФОЛАНЫ, соед общей ф лы I, где X, Y – обычно O, S, NR′, R – H, орг радикал, Hal, NR'_2 (в положениях 4 и 5 могут находиться заместители – орг радикалы, Hal и др) Если гетероцикл содержит не трех-, а пятивалентный атом P, то он наз , напр , 2-оксо- или 2-имино-Д Наиб значение имеют 1,3,2-Д с двумя атомами **O** в цикле, к-рые по многим хим св-вам подобны соответствующим нециклич производным Цикл 1,3,2-Д раскрывается в р-ции Арбузова, а также при гидролизе, напр



I



1,3,2-Д получают взаимод в присут осиования PCl_3 с производными этана, содержащими в положениях 1 и 2 группы с подвижным атомом H

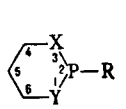


Д – промежут продукты при синтезе фосфорорг соединений

Лит Пурдела Д Вылчану Р , Химия органических соединений фосфора, пер с рум М 1972 с 631 32

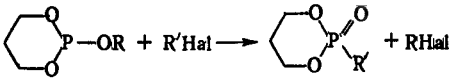
Э Е Нифантьев

ДИГЕТЕРОФОСФОРИНА́НЫ, соед общей ф-лы I, где X, Y = O, S, NR , R – орг остаток, Hal, NR'_2 и др (в положениях 4,5,6 могут находиться заместители – орг радикалы, галогены и др) Если гетероцикл содержит не трех-, а пятивалентный атом P, то ои наз , напр , 2-оксо- или 2-имино-Д По многим хим св-вам подобны соответствующим нециклич производным Б отличие от

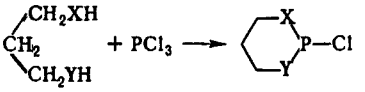


I

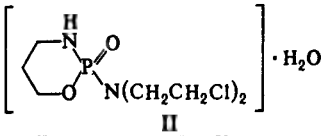
др шестичленных гетероциклов, для молекул к-рых характерна конформация кресла с экваториальными заместителями, 1,3,2-диоксафосфоринаны часто принимают конформацию искаженной ванны, а полярные заместители у атома Р преим. располагаются в аксиальном положении В противоположность *дигетерофосфоланам,* циклич структура Д в р-ции Арбузова обычно сохраняется, напр



1,3,2-Д получают взаимод в присут основания PCl_3 с производными пропана, содержащими в положениях 1 и 3 группы с подвижным атомом Н.



К 1,3,2-диоксафосфоринанам относятся *аденозинмонофосфат циклический* и противоопухолевое ср-во циклофосфан (II)



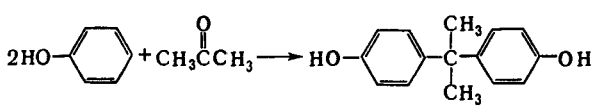
II

Лит Пурдела Д , Вылчану Р , Химия органических соединений фосфора, пер с рум , М , 1972, Нифантьев Э Е , Завалишина А И , «Успехи химии», 1982, т 51, в 10, с 1601–37 *Э Е Нифантьев*

2,2-ДИ(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПРОПАН [2,2-*бис*-(4-гидроксифенил)пропан, дифенилолпропан, диан, бисфенол А] $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$, мол м 228,29, бесцв кристаллы, т пл 157 °С, т кип 225 °С/5 мм рт ст , 185–188 °С/0,5 мм рт ст , плотн 1,2 г/см^3 (160 °С), насыпная плотн 0,43 г/см^3, ΔH^0_{crop} –(7835–7864) кДж/моль, хорошо раств в спиртах, карбоновых к-тах, ацетоне, диоксане и др , а также в водных р-рах щелочей, плохо–в углеводородах и воде Д образует кристаллич аддукты (обычно состава 1 1) с фенолами, спиртами, NH_3, аминами и др Аддукты Д разрушаются водой при нагр , продувании через них инертного газа

Д обладает всеми хим св-вами *фенолов* Большое пром значение имеет поликонденсация его с разл соед , напр , с эпихлоргидрином получают *эпоксидные смолы,* с галогенангидридами ароматич дикарбоновых к-т (напр , изо- и терефталевой к-т) и фосгеном–соотв *полиарилаты* и *поликарбонаты,* с дигалогендифенилсульфонами–полиариленсульфоны Электроф замещение в ароматич кольцах Д (в *орто*-положения к ОН-группам) также используют для синтеза практически важных соед формилированием получают феноло-формальд смолы, карбоксилированием–фенолокислоты, алкилированием–диалкилзамещенные Д (антиоксиданты), галогенированием–полигалогензамещенные Д (мономеры для эпоксидных смол, антипирены) Для Д характерны р-ции с расщеплением молекулы, сопровождающиеся выделением ацетона, азосочетание и нитрозирование, пиролиз с образованием 4-изопропенилфенола (мономера в синтезе олигомеров и полимеров)

В пром-сти Д получают конденсацией фенола с ацетоном



Р-цию осуществляют при 40–80 °С в избытке фенола (2–15-кратном) в присут минер к-т (H_2SO_4, HCl) или газообразной HCl, ионообменной смолы (КУ-1, КУ-2, СБС), к-т Льюиса, а также промоторов (напр , тиолов, тиогликолевой к-ты, тиокарбоновых к-т) Макс выход 90–95% Реакц массу разбавляют водой, нейтрализуют, Д выделяют ректификацией, кристаллизацией аддукта с фенолом или перекристаллизацией из инертных р-рителей (напр , ароматич углеводороды, спирты) Др способы получения Д разложение кумилгидропероксида в присут фенола, алкилирование фенола метилацетиленом, алленом, 4-изопропенилфенолом или изопропениловым эфиром уксусной к-ты $[CH_3C(O)OC(CH_3)=CH_2]$

Д применяют гл обр в произ-ве поликарбонатов и нек-рых др полимеров Объем произ-ва его в развитых странах измеряется сотнями тыс т/год

Для Д т всп 80 °С Д умеренно токсичен, ПДК 5 мг/м^3, в воде водоемов 0,01 мг/л

Лит Верховская З Н , Дифенилолпропан М 1971, Химические продукты на основе высших алкилфенолов М , 1972 (ЦНИИТЭНефтехим) Харлампович Г Д , Чуркин Ю В Фенолы, М , 1974 *В В Ершов*

ДИГИДРОМИРЦЕНО́Л (2,6-диметил-7-октен-2-ол) $(CH_3)_2C(OH)(CH_2)_3CH(CH_3)CH=CH_2$, мол м 156,27, бесцв жидкость со свежим цветочно-цитрусовым запахом, т кип 83 °С/10 мм рт ст , d_4^{20} 0,8320, n_D^{20} 1,4390, давление пара 94,4 Па (20 °С), т всп 76 °С, раств в этаноле, не раств в воде Склонен к полимеризации Д синтезируют из дигидромирцена $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH=CH_2$ (продукт пиролиза *цис*-2,7,7-триметилбицикло[3 1 1]гептана, или *цис*-пинана) присоединением HCOOH или CH_3COOH и омылением полученных эфиров, присоединением HCl и послед гидролизом образовавшегося 2,6-диметил-2-хлор-7-октена Д–душистое в-во, применяемое в парфюмерии и для ароматизации мыла, используется также как сырье для получения душистого в-ва дигидромирценилацетата $ЛД_{50}$ 3,6 г/кг (крысы, перорально) *Л А Хейфиц*

7-ДИГИДРОХОЛЕСТЕРИ́Н, см *Витамин D*

ДИГЛИ́М, см *Глимы*

ДИДЕЦИЛСУЛЬФИД (11-тиагенэйкозан) $(C_{10}H_{21})_2S$, мол м 314,615, бесцв кристаллы, т пл 26,0–27,5 °С, т кип 155–160 °С/0,1 мм рт ст , n_D^{26} 1,4632 Раств в бензоле, высших алканах C_8–C_{16}, бензине, керосине, плохо–в эфире, не раств в воде По хим св вам–типичный представитель диалкилсульфидов (см *Сульфиды органические*) По сравнению с низшими гомологами более пассивен в р-циях по атому S [напр , не реагирует с водным р-ром $Hg_2(OCOCH_3)_2$ и на холоду–с $Hg(NO_3)_2$] и менее стабилен термически В присут алюмосиликатов при 300–400 °С в атмосфере N_2 расщепляется на $C_{10}H_{21}SH$, H_2S и смесь изомерных алканов и алкенов C_1–C_{10}, в р-ре цетана–на $C_{10}H_{21}SH$, H_2S и $C_{10}H_{20}$ Окисляется с трудом 30–34%-ной H_2O_2 в ацетоне или CH_3COOH в сульфоксид или сульфон

Получают Д взаимод $C_{10}H_{21}Br$ с K_2S в кипящем спирте Д–модельное соед при изучении состава и св-в сераорг соед , нефтей, нефтепродуктов и др , при подборе условий переработки высокосернистых нефей, хранения и эксплуатации топлив и масел, при разработке новых катализаторов, адсорбентов и др для нефтеперерабатывающей и нефтехим пром сти *Т А Данилова*

ДИДОДЕЦИЛСУЛЬФИД (13-тиапентакозан) $(C_{12}H_{25})_2S$, мол м 370,723, бесцв кристаллы, т пл 41 °С, т кип 260–263 °С/4 мм рт ст , d_4^{40} 0,8275 Раств в бензоле, высших алканах C_8–C_{16}, бензине, керосине, не раств в воде По хим св-вам–типичный представитель диалкилсульфидов (см *Сульфиды органические*) По сравнению с низшими гомологами более пассивен в р-циях по атому S, менее стабилен термически С трудом окисляется в сульфоксид 30–34%-ной H_2O_2 в ацетоне, CH_3COOH, а также CrO_3 при нагревании

Получают Д из $C_{12}H_{25}Br$ и Na_2S в кипящем абс этаноле или взаимод додецилового эфира *п*-толуолсульфокислоты с Na_2S в воде Д–модельное соед при изучении состава и св-в сераорг компонентов горючих ископаемых, ингибирования окисления топлив *Т А Данилова*

ДИДОДЕЦИЛТИОДИПРОПИОНА́Т [2,2′-ди(дидодецилоксикарбонил)диэтилсульфид, стабилизатор ДЛТ] $[C_{12}H_{25}OC(O)CH_2CH_2]_2S$, мол м 514,85, бесцв кристаллы с характерным запахом, т пл 42 °С, хорошо раств в бензоле, толуоле, ацетоне, эфире, CH_2Cl_2, плохо–в гликолях, не раств в воде Медленно гидролизуется к-тами и

щелочами, взаимод. с окислителями, галогенами, хлораминами подобно диалкилсульфидам (см *Сульфиды органические*). Получают Д. по р-циям.

$$2CH_3OC(O)CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2S} [CH_3OC(O)CH_2CH_2]_2S \rightarrow$$

$$\xrightarrow{C_{12}H_{25}OH} [C_{12}H_{25}OC(O)CH_2CH_2]_2S$$

$$C_{12}H_{25}OH + (HOOCCH_2CH_2)_2S \rightarrow$$
$$\rightarrow [C_{12}H_{25}OC(O)CH_2CH_2]_2S$$

При использовании вместо $C_{12}H_{25}OH$ дитридецилового спирта или смеси высших спиртов получают соотв. дитридецилтиодипропионат $[C_{13}H_{27}OC(O)CH_2CH_2]_2S$ или смесь диалкилтиодиопропионатов $[ROC(O)CH_2CH_2]_2S$, где $R = C_{10}H_{21}-C_{12}H_{25}$, $C_{26}H_{50}O_4S-C_{28}H_{58}O_4S$.

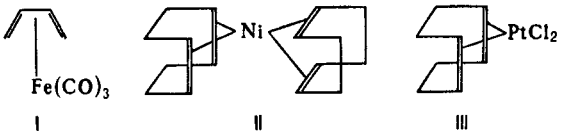
Д. и др. диалкилтиодипропионаты – неокрашивающие антиоксиданты и синергетич. добавки к термо- и светостабилизаторам для полиолефинов, антиоксиданты пищ. жиров, косметич ср-в, смазочных масел, пластификаторы.

Диалкилтиодипропионаты горючи: т. воспл. > 270 °С, ниж. предел воспламенения > 360 °С.

А Ф Коломиец, Н Д Чкаников

ДИЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, π-комплексы, содержащие в качестве лигандов диены, обе двойные связи к-рых участвуют в координации с атомом металла (η^4-лиганды). Часто к ним относят и комплексы с полиенами, в к-рых металл координирован только по двум двойным связям лиганда. Диеновые комплексы (Д. к.) известны для переходных металлов I и IV–VIII групп. Лиганд [1,3-бутадиен (1,3-C_4H_6), 1,3-циклогексадиен (1,3-C_6H_8), норборнадиен (C_7H_8), 1,5-циклооктадиен (1,5-C_8H_{12}) и др.] занимает в молекуле комплекса два координационных места и предоставляет для образования связи с металлом четыре электрона. Хелатирующие диены с изолированными двойными связями, напр. 1,5-C_8H_{12}, образуют устойчивые комплексы преим. с Ni, Pd, Pt, Rh, Ir, комплексы с сопряженными диенами иаиб. характерны для карбонилов Fe.

Физ. св-ва Д.к. изменяются в широких пределах; напр., (η-бутадиен)трикарбонилжелезо (ф-ла I) – оранжевая жидкость (т. пл. 19 °С), бис(η-1,5-циклооктадиен)никель(II) – желтые кристаллы (т.пл. 142 °С), дихлоро(-η-1,5-циклооктадиен)платина (III) – бесцв. твердое в-во (т. разл. > 220 °С).



I II III

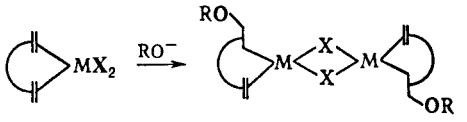
Координация с диеном не изменяет формальной степени окисления металла. Координированный диен теряет св-ва олефина (не гидрируется, не вступает в р-цию Дильса – Альдера), но приобретает св-ва, определяемые природой металла, а также др. лигандов, присутствующих в молекуле. Так, комплексы $[Fe(CO)_3(1,3\text{-диен})]$ реагируют с электроф. соед., напр. ацилируются по Фриделю – Крафтсу с замещением атома Н в лиганде:

$$[Fe(CO)_3(1,3\text{-}C_4H_6)] \xrightarrow[AlCl_3]{RCOCl} [Fe(CO)_3(C_4H_5COR)]$$

Наиб. характерная р-ция циклогексадиеновых комплексов Fe – отрыв гидрид-иона от CH_2-группы с образованием η^5-циклогексадиенильного катионного комплекса:

$$[Fe(CO)_3(1,3\text{-}C_6H_8)] \xrightarrow{Ph_3C^+\,BF_4^-} [Fe(CO)_3(C_6H_7)]^+BF_4^-$$

Комплексы платиновых металлов с хелатирующими диенами легко реагируют с нуклеофилами (алкоксид- или ацетат-ионами, аминами, анионами β-дикарбонильных соед. и др.), давая продукты *транс*-присоединения, напр.:



M = Pd; Pt; X = Hal

Св-ва присутствующих в диеновом лиганде функц. групп в осн. сохраняются.

Д.к. обладают также св-вами, характерными для др. комплексных соед. переходных металлов, напр. способностью обменивать лиганды, включая диеновый:

$$[Fe(CO)_3(1,3\text{-}C_4H_6)] + PPh_3 \rightarrow [Fe(CO)_2PPh_3(1,3\text{-}C_4H_6)]$$

Особенность η-1,2,3,4-циклооктатетраеновых комплексов типа $(C_8H_8)M(CO)_3$, где M = Fe, Ru, – быстрое перемещение фрагмента $M(CO)_3$ по восьмичленному кольцу (т. наз. стереохимически нежесткие молекулы).

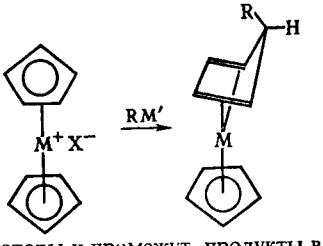
Общий метод получения Д к – взаимод. диена (полиена) с солями, карбонилами или др. производными переходных металлов, напр.:

$$1,3\text{-}C_4H_6 + Fe(CO)_5 \rightarrow [Fe(CO)_3(1,3\text{-}C_4H_6)]$$

$$1,3\text{-}C_6H_8 + [M(CO)_3\{1,3,5\text{-}(CH_3)_3C_6H_3\}] \xrightarrow{\text{УФ облучение}}$$

$$\rightarrow [M(CO)_2(1,3\text{-}C_6H_8)_2],\ M = Cr, Mo$$

Д. к. получают, кроме того, соконденсацией паров металла и диена, а также из π-комплексов др. типов, напр. циклопентадиенильных (M = Co, Rh, Ir):



Д. к. – катализаторы и промежут. продукты в пром. процессах, напр., при полимеризации олефинов и диенов в присут. катализаторов Циглера – Натты, оксосинтезе, окислении непредельных углеводородов.

Лит Губин С П , в кн Методы элементоорганической химии π-Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединения с σ-связью М—С, под общ ред А Н Несмеянова и К Н Кочешкова, М , 1976, с 7 126

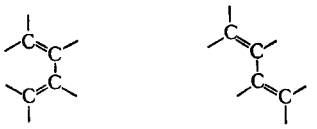
Л В Рыбин

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (диены), ненасыщенные углеводороды с двумя двойными связями. Алифатич. диены C_nH_{2n-2} наз. алкадиенами, алициклич C_nH_{2n-4} – циклоалкадиенами. В статье рассматриваются Д.у. с сопряженными двойными связями [сопряженные диены; см. табл.]. Диены с изолированными двойными связями по хим. св-вам в осн не отличаются от *олефинов*. О соед. с кумулированиыми двойными связями см. *Аллены*.

В Д. у. все четыре атома углерода сопряженной системы имеют sp^2-гибридизацию и лежат в одной плоскости. Четыре *p*-электрона (по одному от каждого атома углерода) комбинируются, образуя четыре π-молекулярные орбитали (две связывающих – занятые и две разрыхляющих – свободные), из к-рых только низшая делокализована по всем атомам углерода.

Частичная делокализация π-электронов обусловливает эффект сопряжения, проявляющийся в уменьшении энергии системы (на 13–17 кДж/моль по сравиению с системой изолированных двойных связей), выравнивании межатомных расстояний: двойные связи несколько длиннее (0,135 нм), а простые – короче (0,146 нм), чем в молекулах без сопряжеиия (соотв. 0,133 и 0,154 нм), повышении поляризуемости, экзальтации молекулярной рефракции и др. физ. эффектах.

Д. у. существуют в виде двух конформаций, переходящих друг в друга, причем *s-транс*-форма более устойчива:



s-цис-Форма *s-транс*-Форма

В УФ спектрах Д. у. длинноволновый максимум поглощения сдвинут по сравнению с олефинами в область бо́льших длин волн (батохромный сдвиг) и соответствует для 1,3-бутадиена длине волны 217 нм, изопрена – 220 нм, 2,3-диметил-1,3-бутадиена – 226 нм. Частота валентных колебаний связей углерод–углерод лежит в области 1580–1660 $см^{-1}$. Сигналы протонов групп CH в спектрах ЯМР^{1}H находятся в области 5,8–6,4 м.д. (по шкале δ).

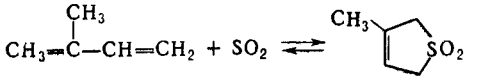
Наличие единой системы сопряженных связей обусловливает повыш. реакц. способность Д. у. по сравнению с олефинами. Для них характерны р-ции по концам системы сопряженных связей (наряду с р-циями, протекающими по одной из них), сопровождающиеся раскрытием обеих двойных связей и образованием связи между срединными атомами углерода: C=C—C=C → C—C=C—C.

СВОЙСТВА СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}
1,3-Бутадиен $CH_2=CHCH=CH_2$	−108,92	−4,41	0,6211	1,4293 (−25 °C)
1,3-Пентадиен $CH_2=CHCH=CH_2CH_3$ (пиперилен)	−87,47	42,03	0,6760	1,4301
2-Метил-1,3-бутадиен $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ (изопрен)	−145,95	34,067	0,6809	1,42194
2,4-Гексадиен $CH_3CH=CHCH=CHCH_3$ (дипропенил)	−79	80	0,7196	1,4500
2,3-Диметил-1,3-бутадиен $CH_2=C(CH_3)C(CH_3)=CH_2$ (диизопропенил)	−76,01	68,78	0,7267	1,4394
1,3-Циклопентадиен	−85	41,5	0,8024	1,4429
1,3-Циклогексадиен	−98	80,5	0,8405	1,4736

Алифатич. Д. у. полимеризуются и сополимеризуются с разл. виниловыми мономерами с образованием каучуков, каучукоподобных сополимеров, термоэластопластов. Они самопроизвольно димеризуются с образованием, напр., 4-винилциклогексана из бутадиена и дипентена из изопрена. См. также *Диеновый синтез*.

Присоединение SO_2 к Д. у. приводит к образованию циклич. сульфонов, напр.:



Обратимость р-ции при повыш. т-ре позволяет использовать ее для выделения Д. у. из смеси с близкокипящими олефинами и парафинами.

Присоединение к Д. у. водорода, галогенов и галогеноводородов происходит как по концам системы сопряженных связей (1,4-присоединение), так и по одной из двойных связей [1,2(3,4)-присоединение]. Направление р-ции зависит от природы Д. у. и реагента, катализатора, условий опыта. В этих р-циях термодинамически выгоднее образование продуктов 1,4-присоединения, однако быстрее образуются продукты 1,2-присоединения (кинетич. контроль р-ции), способные перегруппировываться в продукты 1,4-присоединения. Присоединение галогеноводородов к Д. у. в большинстве случаев протекает в соответствии с правилом Марковникова.

С щелочными металлами 1,3-циклопентадиен образует солеобразные соед., содержащие ароматич. циклопентадиенид-анион, напр. ф-ла I. Д. у. образуют π-комплексы при взаимод. с солями, карбонилами и др. производными Fe, Co, Ni, Cr и др. переходных металлов (см., напр., *Ферроцен*).

I

В присут. кислорода Д. у. образуют пероксиды, инициирующие их полимеризацию.

В пром-сти Д. у. получают каталитич. дегидрированием алканов или алкенов и выделением из продуктов каталитич. или термич. крекинга нефти и нефтепродуктов, проводимого с целью получения этилена. Д. у. могут быть также получены дегидратацией насыщенных диолов, ненасыщенных спиртов, дегидрогалогенированием насыщенных дигалогенидов, частичным гидрированием виниламетиленов, расщеплением 1,4-диаминов и др. Для качеств. и количеств. определения Д. у. используют их р-цию с малеиновым ангидридом, приводящую к получению аддуктов со след. т. пл.: бутадиен 103–104 °C, изопрен 63–64 °C, пиперилен 62 °C, 2,3-диметилбутадиен 78–79 °C.

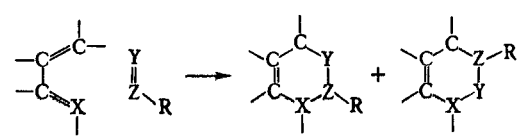
Д. у. применяют в пром-сти для произ-ва синтетич. каучуков (бутадиен, изопрен, циклопентадиен и др.), смол АБС, высокостирольных сополимеров и термоэластопластов, полиамидных волокон, пластификаторов (бутадиен), лаков и красок, инсектицидов (бутадиен, циклопентадиен), антипиренов, лекарств (циклопентадиен) и др.

Мировые мощности по произ-ву Д. у. составляют ок. 9 млн. т/год (1981).

Д. у. вредно влияют на центр. нервную систему. В газообразном и парообразном виде раздражают слизистые оболочки. При хронич. отравлении вызывают нарушение гемодинамики, дистрофич. изменения паренхиматозных органов, отчетливое раздражение кроветворных органов.

Лит.: Химия алкенов, пер. с англ., Л., 1969; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 233–81; Терней А., Современная органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 495–535; Фельдблюм В. Ш., Синтез и применение непредельных циклических углеводородов, М., 1982; Губин С. П., Голоунин А. В., Диены и их π-комплексы, Новосиб., 1983. *Ф. Е. Куперман.*

ДИЕ́НОВЫЙ СИ́НТЕЗ (р-ция Дильса – Альдера), 1,4-циклоприсоединение в-в, содержащих активированную кратную связь («диенофилов»), к соед. с сопряженными кратными связями («диенам») с образованием 6-членных циклов:



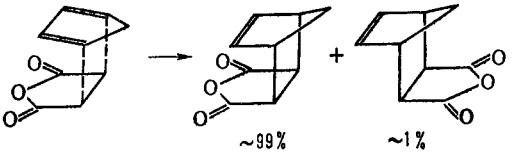
Диенофилами обычно служат олефины и ацетилены, кратная связь у к-рых активирована электроноакцепторной группой R, а также в-ва, содержащие в молекуле группы —C≡N, =C=N—, =C=O, —N=N—, =S=O и др. Диенами м. б. ациклич. и циклич. 1,3-диены, ароматич. и гетероциклич. соединения, в-ва, содержащие в молекуле фрагменты =C=C—C=C—, =C=C—C≡N, =C=C—C=O, —N=C—C=N—, и др. Необходимое условие Д. с.–*s*-цисоидная конформация диена.

Д. с. проводят в р-рителе или без него в широком интервале т-р (от −100 до 200 °C), при УФ облучении, без катализатора или в его присутствии (обычно применяют к-ты Льюиса).

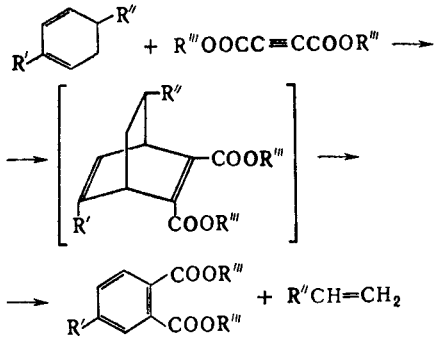
В зависимости от природы заместителей в реагентах и от условий проведения Д. с. может протекать по синхронному одностадийному механизму (см. *Перициклические реакции*)

или как двустадийный процесс с участием бирадикальных либо цвиттер-ионных интермедиатов. Обычно Д с. протекает в соответствии с *Вудворда–Хофмана правилами,* согласно к-рым супраповерхностное $\pi 2 + \pi 4$ взаимод (π – тип орбитали, числа – кол-во взаимодействующих электронов диена и диенофила) высшей занятой мол. орбитали (ВЗМО) и низшей свободной мол орбитали (НСМО) диена и диенофила в осн состояниях разрешено по симметрии и может протекать синхронно Т к. степень взаимод. двух мол орбиталей обратно пропорциональна разнице их энергий, а в т. наз. нормальной р-ции Д с участвуют ВЗМО диена и НСМО диенофила, то р-ция обычно облегчается при наличии электроноакцепторных заместителей в молекуле диенофила и электронодонорных в молекуле диена Любые факторы (стерические, конформационные и т. п.), уменьшающие комплементарность пары диенофил – диен, способствуют протеканию р-ции по ступенчатому механизму и в более жестких условиях.

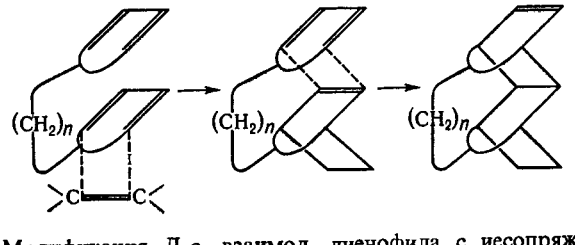
Т к. ориентация реагентов определяется распределением электронной плотности в молекулах диена и диенофила, регио- и стереоселективность Д. с обычно довольно высока, хотя изомерный состав продуктов р-ции может зависеть как от термодинамич., так и от кинетич. факторов В последнем случае для циклич. диенов часто справедливо т. наз правило эндоприсоединения, или накопления насыщениости Согласно этому правилу, реагенты обычно располагаются в параллельных плоскостях таким образом, чтобы расстояние между ненасыщенной группой диенофила и π-электронами диена было минимальным, напр..



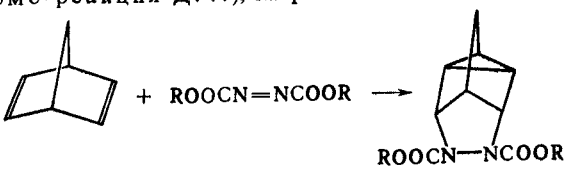
Нагревание продуктов Д с. часто приводит к их распаду на исходные компоненты или к образованию новой пары «диен» – «диенофил» (ретро-реакция Д.с), напр:



Один из вариантов Д с – р-ция «домино», в результате к-рой образуется соед, содержащее диеновый и диенофильный фрагменты и реагирующее далее внутримолекулярной по схеме Д с·



Модификация Д. с. – взаимод диенофила с иесопряженными диенами, имеющими подходящее пространств. расположение двойных связей, с образованием двух новых циклов (гомо-реакция Д. с.), напр.:



Д. с. – одна из наиб. широко применяемых в орг химии р-ций. Она используется для сиитеза полициклич. соед, в т. ч. природных, а также для идеитификации и количеств. определения диенов

Как общая р-ция орг. химии описаиа О. Дильсом и К. Альдером в 1928

Лит. Овшценко А С, Диеновый сиитез, М, 1963, Ахрем А А, Титов Ю А, в кн Реакции и методы исследования органических соединений, т 14, М, 1964, с 7–172, Вассерман А, Реакция Дильса – Альдера, пер с англ, М., 1968, Марч Дж, Органическая химия, пер с англ, т 3, М, 1987, с 15–47, Houk K, в кн Pericyclic reactions, ed. by A. Marchand, R Lehr v 2, N Y, 1977, p 181–271, Sauer J, Sustmann R, «Angew Chem, Int. Ed Engl.», 1980, v 19, № 10, p 779–807, Dewar M J S, Olivella S, Stewart J J P, «J Am Chem Soc», 1986, v 108, № 19, p 5771–79

Д И Маховьков

ДИЕ́НЫ, то же, что *диеновые углеводороды.*

ДИЗЕЛЬНЫЕ МАСЛА́, см *Моторные масла*

ДИЗЕЛЬНЫЕ ТО́ПЛИВА, смеси углеводородов, используемые в качестве топлив для дизелей и газотурбинных установок. Получают при атмосферной или вакуумной перегонке нефти с послед. гидроочисткой и депарафинизацией В иек-рые сорта Д т. добавляют до 20% гидроочищенного газойля, получаемого каталитич. крекингом

Топливом для быстроходных дизельных двигателей служат легкие керосино-газойлевые маловязкие фракции нефти, для тихоходных – тяжелые вязкие фракции (см табл.)

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Показатель	Для быстроходных двигателей	Для тихоходных двигателей
Плотность, г/см^3, не более	0,830–0,860	0,930
Вязкость, мм^2/с		
20 °С	1,5–6 0	–
50 °С	–	20–130
Т кип, °С	180–360	250–420
Т заст, °С	от –55 до –5	от –5 до 10
Т всп, °С	35–61	65–85
Содержание, %, не более		
ванадий	–	0,010–0,015
сера	0,2–0,5	0,5–2,0
Кислотное число, не более	5	
Иодное число, не более	6	
Коксуемость, %, не более	0,3	3–9
Зольность, %, не более	0,01	0,02–0,06

Присутствие H_2S, водорастворимых к-т и щелочей, H_2O, а в случае Д. т. для быстроходных двигателей и мех примесей не допускается.

Главные эксплуатац. св-ва Д. т. – быстрое воспламенеиие и плавное сгорание Эти св-ва характеризуются т наз *цетановым числом* (Ц ч.). Наиб легко воспламеняются парафиновые углеводороды иормального строения и олефины (Ц. ч. соотв 56–103 и 40–90), наиб трудно – ароматич углеводороды (5–30) Оптимальиую работу двигателей обеспечивает топливо с Ц. ч 45–60 При Ц ч менее 45 резко увеличиваются период задержки воспламенения (время между началом вспрыска и воспламенением топлива) и скорость нарастания давления в камере сгорания двигателя, усиливается износ узлов трения При Ц. ч более 60 снижается полнота сгорания топлива, возрастают дымность выпускных газов и нагарообразование в камере сгорания, повышается расход топлива. С увеличением мол массы углеводородов в гомологич. ряду Ц. ч. возрастает.

Маркировка Д. т. включает содержание (в массовых долях) S и для летнего сорта т-ру вспышки (Л-0,2 – 40), а для зимнего сорта т-ру застывания (З-0,2 минус 35). Д. т для

тихоходных двигателей маркируют как ДМ и ДТ. Прокачиваемость Д. т. определяется их низкотемпературными св-вами (т-ры помутнения и застывания), ухудшающимися при повышении содержания *н*-алканов. Пожароопасность Д. т. характеризуется т-рой вспышки, зависящей от содержания легких фракций.

Эксплуатац. св-ва Д. т. значительно улучшаются введением присадок. Последние добавляют в кол-вах (в % по массе): инициирующие, к-рые повышают Ц. ч. на 8–12 (напр., изопропилнитрат), 0,25–2,0; противодымные (напр., ацетонитрил, метиланилин, сульфонат Ba) 0,25–0,5; антиокислители (напр., 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, N-фенил-N′-изопропилфенилендиамин) 0,002–0,1; деактиваторы металлов (напр., N, N′-десалицилиденэтилендиамин) 0,003–0,005; предотвращающие образование нерастворимых продуктов окисления (напр., нафтенаты или сульфонаты Ba и Ca) 0,025–0,1; антикоррозионные (напр., масляный р-р окисленного петролатума и сульфоната Ca) 0,008–0,005; депрессорные, к-рые понижают т-ру застывания (напр., полиметакрилаты, сополимеры этилена с винилацетатом мол. м. 2–6 тыс.), 0,01–2,0 и т. д. (см. также *Присадки к топливам*).

В связи с тенденцией увеличения доли дизелей на автомобильном транспорте роль Д. т. значительно возрастает.

Лит Саблина З А, Гуреев А А, Присадки к моторным топливам, 2 изд, М, 1977, Гуреев А А, Камфер Г М, Испаряемость топлив для поршневых двигателей, М, 1982, Теоретические основы химмотологии, под ред А А Браткова, М, 1985, Гуреев А А, Фукс И Г, Лашхи В Л, Химмотология, М, 1986 *В Г Спиркин*

ДИИЗОПРОПИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р (изопропиловый эфир) $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$, мол. м. 102,17; бесцв. жидкость с эфирным запахом; т. пл. −86,2 °С, т. кип. 68,5 °С; d_4^{20} 0,7241; n_D^{20} 1,3679; $t_{крит}$ 228 °С, $p_{крит}$ 2,84 МПа; $\Delta H^0_{пл}$ 108,4 кДж/кг, $\Delta H^0_{исп}$ 313,7 кДж/кг (при 20 °С); γ 17 мН/м, η 0,37 Па·с; раств. в орг. р-рителях. Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 62,2 °С, 95,5% Д. э.).

По хим. св-вам Д. э. – типичный представитель *эфиров простых*. Получают Д. э. из изопропанола (взаимод. с пропиленом или дегидратацией) и как побочный продукт при произ-ве изопропанола гидратацией пропилена. Определение Д. э. в воздухе основано на его цветной р-ции с 4-диметиламинобензальдегидом.

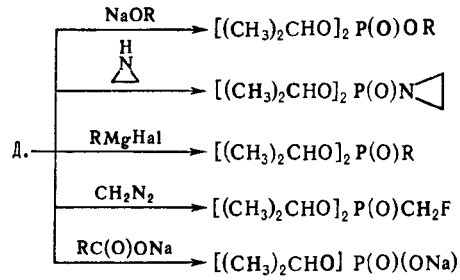
Д. э. применяют: как р-ритель животных жиров, растительных и минеральных масел, природных и синтетич. смол; для депарафинизации смазочных масел; как экстрагент, напр. для отделения урана от продуктов его деления, выделения уксусной к-ты из водных р-ров; как компонент составов для удаления старых лакокрасочных покрытий.

Т. всп. −28 °С, т. самовоспл. 443 °С, КПВ 1,4–2,1%. При хранении на воздухе образует взрывчатые пероксиды. По физиол. действию аналогичен *диэтиловому эфиру*, но более токсичен; его пары незначительно раздражают глаза (ПДК 250 мг/м³).

Лит Ullmanns Encyclopadie, 4 Aufl, Bd 8, Weinheim, 1974, S 146–57 *И В Хвостов*

ДИИЗОПРОПИЛФТОРФОСФА́Т (ДФФ) $[(CH_3)_2CHO]_2P(O)F$, мол. м. 184,17; бесцв жидкость; т. пл. −82 °С, т. кип. 67,5 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,065; n_D^{20} 1,379; η 0,0165 Па·с (20 °С); зависимость упругости паров (в мм рт. ст.) от т-ры выражается ур-нием: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 8,872 − 2671/T; летучесть 5,6 мг/л (20 °С); раств. в орг. р-рителях, ограниченно – в воде (1,5%). В спектре ЯМР ^{31}P хим. сдвиг относительно 80%-ной H_3PO_4 составляет 10 м. д., константа спин-спинового взаимод. ядер P-F – 980 гц.

Д. медленно гидролизуется водой с образованием HF и диизопропилфосфата (при 15 °С в насыщенном водном р-ре процесс завершается через 3 сут). Р-ция катализируется к-тами и комплексными соед. мн металлов. В водных р-рах щелочей и NH_3 гидролиз идет быстро. Все эти р-ции используются для дегазации Д. Ниже представлены р-ции Д. с нуклеофилами:



При взаимод. Д. с HCl или пиролизе образуется *изо*-$C_3H_7OP(O)(OH)F$.

Получают Д. по схеме:

$$PCl_3 \xrightarrow{3(CH_3)_2CHOH} [(CH_3)_2CHO]_2P(O)H \xrightarrow{Cl_2}$$

$$\rightarrow [(CH_3)_2CHO]_2P(O)Cl \xrightarrow{NaF} Д.$$

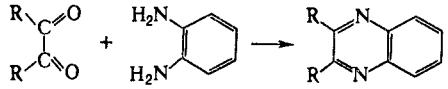
Количеств. определение осуществляют: используя фермент холинэстеразу (по изменению ее активности при действии Д); по ионам F^- или CN^-, образующимся при взаимод. Д. соотв. с алкоголятом щелочного металла или гидроксамовой к-той; по степени разложения H_2O_2 при его взаимод. с Д.

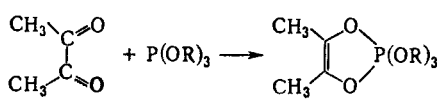
Д. – эталонное антихолинэстеразное в-во при токсикологич. и фармакологич. исследованиях. По зарубежным данным, ранее рассматривался как ОВ. Токсичен для насекомых и теплокровных; $ЛД_{50}$ 0,3 мг/кг (обезьяны, внутривенно), вызывает сильный миоз (сужение зрачка) при 0,08 мг/л. Антидот против Д. – атропин.

Лит Сондерс Б, Химия и токсикология органических соединений фосфора и фтора, пер с англ, М, 1961, с 67–72, Корбридж Д, Фосфор Основы химии, биохимии, технологии, пер с англ, М, 1982, с 416–19, Schmutzler R, в кн Advances in fluorine chemistry, v 5, L, 1965, p 151–63. *Г И Дрозд*

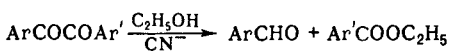
ДИКАРБОНИ́ЛЬНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, орг. соед, содержащие в молекуле две карбонильные группы C=O. К ним относятся диальдегиды, дикетоны, *кетоальдегиды, альдегидо- и кетокислоты* (и их производные) и т. п. Помимо св-в, характерных для карбонильных соед., Д. с. проявляют специфич. св-ва, зависящие от взаимного расположения групп CO.

α-Д. с. (1,2-Д. с.) RCOCOR′. Карбонильные группы обычно обнаруживают ярко выраженную электроф реакц. способность. Для них характерна циклизация при действии бифункциональных нуклеофилов (напр., ур-ние 1) и соед. 3-валентного P (2). Связь C—C между группами CO обычно сравнительно легко расщепляется, напр. при фотолизе (3) или действии нуклеофилов (4). Для α-диальдегида (*глиоксаля*) и α-кетоальдегидов характерна внутримол. *Канниццаро реакция*, для ароматич. α-дикетонов (бензилов) – *бензиловая перегруппировка*


(1)

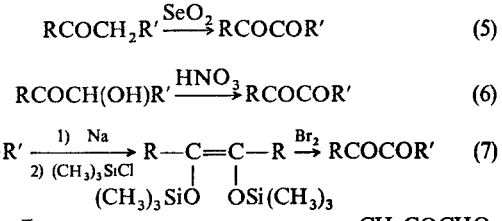

(2)

(3)


(4)

Осн. способы получения α-Д. с. – окисление монокарбонильных соед. (5) или их α-замещенных производных, напр.

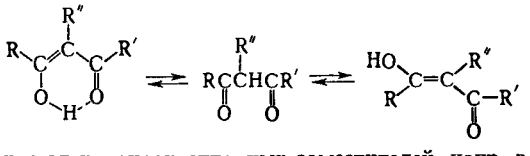
ацилоинов (6), производных ендиолов (7), гликолей и др.; ароматич. α-дикетоны получают также из ароматич. соед. и оксалилхлорида по р-ции Фриделя–Крафтса.



Нек-рые α-Д. с., напр. метилглиоксаль CH_3COCHO, пировиноградная к-та $CH_3COCOOH$, участвуют в обмене в-в в живых организмах. *Диацетил* обусловливает запах сливочного масла; его производное – *диметилглиоксим* применяется как аналит. реагент.

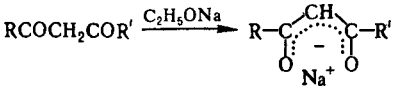
α-Д. с. используют в орг. синтезе для получения гетероциклич. соед.

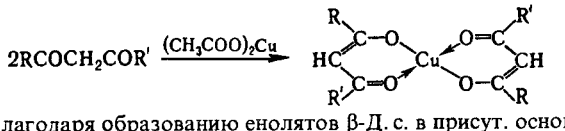
β-Д. с. (1,3-Д. с.) $RCOC(R''R''')COR'$. Соед. с R″ и(или) R‴ = H – сравнительно сильные CH-кислоты. Для них характерна легкая енолизация с образованием *цис*-енолов (в хелатной форме с внутримол. водородной связью), реже – *транс*-енолов (см. *Таутомерия*):



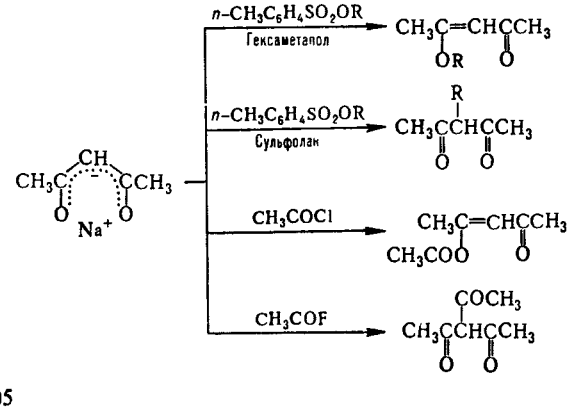
Наличие электроноакцепторных заместителей, напр. в случае *полифтор-β-дикетонов*, увеличивает кислотность кетоформы и способствует енолизации, а введение объемистых заместителей затрудняет ее.

β-Д. с. легко образуют еноляты щелочных металлов, а с солями двух- и поливалентных металлов – прочные внутрикомплексные еноляты, содержащие хелатный цикл (см. *β-Дикетонаты металлов*), напр.:

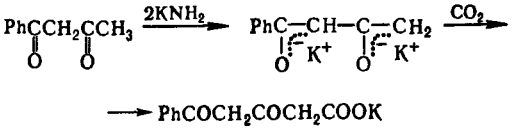




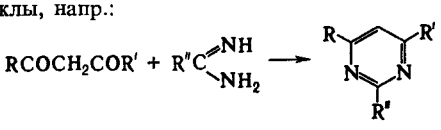
Благодаря образованию енолятов β-Д. с. в присут. оснований вступают в конденсации типа альдольной, р-ции Кнёвенагеля, Михаэля и т. п., легко алкилируются и ацилируются с образованием С- или О-производных (соотношение продуктов зависит от строения β-Д. с., природы основания и реагента, полярности р-рителя), напр.:



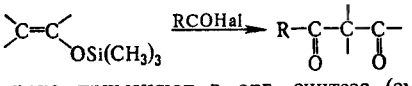
При действии избытка сильного основания на 1,3-Д. с., у к-рых имеются α- и γ-атомы H, образуются соли, содержащие дианионы этих Д. с.; в этом случае атака электрофила направляется на γ-атом C, напр.:



Под действием сильных оснований в жестких условиях расщепляется связь C—C («кислотное расщепление» ацетоуксусного эфира). Взаимод. β-Д. с. с бифункциональными нуклеофилами получают пяти-, шести- или семичленные гетероциклы, напр.:

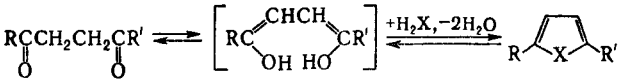


β-Д. с. получают гл. обр. *Клайзена конденсацией*, а также аналогичными р-циями из производных енолов, напр.:

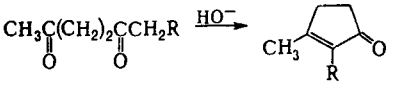


β-Д. с. широко применяют в орг. синтезе (см., напр., *Ацетоуксусный эфир*) для получения лек. ср-в, красителей и др. β-Дикетоны используют для разделения и анализа РЗЭ и актиноидов. См. также *Ацетилацетон, Гексафторацетилацетон, Индандионы, Теноилтрифторацетон, Трифторацетилацетон.*

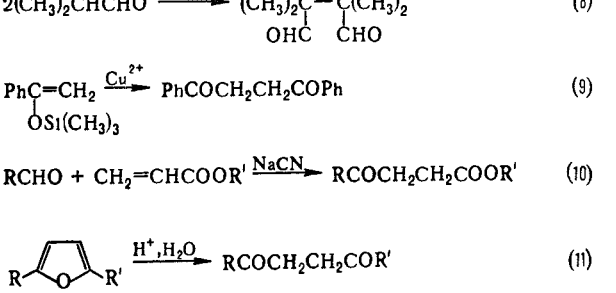
γ-Д. с. (1,4-Д. с.) $RCO-(C)_2-COR'$. При дегидратации, действии H_2S или NH_3 образуют соотв. замещенные фураны, тиофены или пирролы:



(X = O, S, NH). Внутримол. р-ция типа кротоновой конденсации приводит к замещенным циклопентенонам:

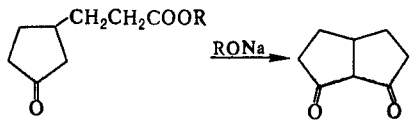


γ-Д. с. получают окислит. димеризацией карбонильных соед. (напр., ур-ние 8) или соответствующих производных енолов (9), присоединением альдегидов к α, β-ненасыщенным карбонильным соед. (10), гидролизом замещенных фуранов (11).

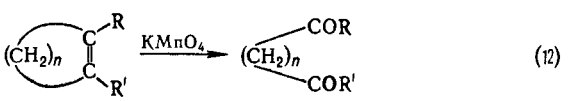


Используют γ-Д. с. в орг. синтезе, напр. для получения жасмона, простагландинов, пиретроидов, гетероциклич. соединений.

δ- и ε-Д. с. (1,5- и 1,6-Д. с.) $RCO-(C)_n-COR'$ ($n = 3,4$). При значит. удалении одной карбонильной группы от другой их взаимное влияние уменьшается; по реакц. способности Д. с. с такими группами не отличаются от монокарбонильных соед., однако появляется возможность образования циклов, напр.:



Эти Д. с. образуются, напр., при окислит. расщеплении ненасыщенных алициклич. соед. (ур-ние 12). δ-Д. с. получают также по р-ции Михаэля (13), а ε-Д. с. – гидродимеризацией α,β-ненасыщенных карбонильных соед. (14):



(12)

$$RCOCH{=}CH_2 + CH_3COCH_2COOR' \xrightarrow[2)H_2SO_4]{1)C_2H_5ONa} RCO(CH_2)_3COCH_3 \quad (13)$$

$$RCOCH{=}CH_2 \xrightarrow{[H]} RCO(CH_2)_4COR \quad (14)$$

Используют δ- и ε-Д. с. в орг. синтезе.

Лит Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений, Рига, 1977, Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 558-62, 624 37, 642 43, 756, 815-18, там же, т 4, М, 1983, с 195-232, Пешкова В М, Мельгамова Н В, β-Дикетоны, М, 1986, Rio G, Lecas-Nawrocka A, «Bull Soc chim France», 1976, № 1/2, pt 2, p 317-26, Cooper A J L, Ginos J Z, Meister A, «Chem Rev», 1983, v 83, № 3, p 321-58

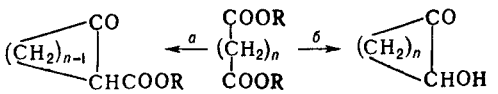
Е М Рохлин

ДИКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, орг. соед., содержащие две карбоксильные группы COOH. Называют их аналогично *карбоновым кислотам*; многие Д. к. имеют тривиальные назв., которые, как правило, и используются (см. табл.).

Д. к. – кристаллич. в-ва. Т-ры плавления алифатич. Д. к. с четным числом атомов С значительно выше, а р-римость в воде меньше, чем соответствующие показатели соседних нечетных гомологов (см. табл.). Первая константа диссоциации Д. к. выше, чем соответствующих монокарбоновых к-т, что особенно заметно у низших гомологов. Различие в значениях первой и второй констант диссоциации Д. к. объясняется ингибированием диссоциации второй карбоксильной группы уже образовавшимся карбоксилат-анионом. Этот эффект зависит от расстояния между карбоксильными группами и наличия кратных связей.

Д. к. проявляют все св-ва карбоновых к-т, образуя как моно-, так и дипроизводные. Взаимное влияние и взаимод. двух карбоксильных групп вызывает ряд р-ций, характерных только для Д. к. При нагр. низшие алифатич. Д. к. (щавелевая, малоновая) легко декарбоксилируются; к-ты, содержащие 2–3 атома С между карбоксилами, при нагр. или при действии дегидратирующих агентов образуют циклич. ангидриды, а высшие Д. к. – полимерные ангидриды.

Образование циклич. продуктов характерно и для производных Д. к., напр. эфиров, дающих эфиры циклич. β-кетокислот (*а*) и восстанавливающихся в циклич. ациллоины (*б*):



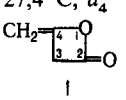
Д. к. получают общими методами синтеза карбоновых к-т. Среди пром. методов наиб. значение имеет окисление циклич. соед., напр. получение глутаровой к-ты из циклопентанона, адипиновой – из циклогексана, пробковой из циклооктана, фталевой – из нафталина, и непредельных соед., напр. получение азелаиновой к-ты окислением олеиновой.

Д. к. применяют как индивидуальные в-ва (см. соответствующие статьи) и для получения производных. Моно- и диэфиры Д. к. используют как пластификаторы, диэфиры – также как смазочные материалы; нек-рые соли применяют в качестве смазочных материалов, эмульгаторов, ингибиторов коррозии и антиоксидантов. Большую часть Д. к. расходуют на получение полиамидных и полиуретановых смол. Д. к. и их производные используют в качестве удобрений, инсектицидов, в произ-ве красителей и лек. в-в, в текстильной и пищ. пром-сти. См. также *Ацетилендикарбоновая кислота, Фталевая кислота* и др.

Лит Фрейдлин Г Н, Алифатические дикарбоновые кислоты, М, 1978, Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, с 77 136, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 7, N Y, 1979, p 614-28

Ю Л Москович.

ДИКЕТЕ́Н (4-метилен-2-оксетанон, β-метилен-β-пропиолактон; ф-ла I), мол. м. 84,07; т. пл. −8 °С, т. кип. 127,4 °С; d_4^{20} 1,0943; n_D^{20} 1,4378; μ 10,66·10^{-30} Кл м (25 °С, бензол). Не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях, обладает острым запахом. Чрезвычайно активное соединение. Устойчив толь-



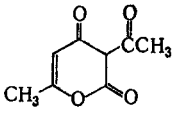
I

СВОЙСТВА ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Формула	Тривиальное название к-ты	Т пл, °С	d_4^{25}	Р-римость в воде, при 20 °С, г/100г	Константы диссоциации (вода, 25 °С)	
					K_1 10^5	K_2 10^5
HOOCCOOH	Щавелевая	179,5	1,653	8,0	5900	6,4
$HOOCCH_2COOH$	Малоновая	135	1,619	73,5	177	0,47
$HOOC(CH_2)_2COOH$	Янтарная	188	1,572	5,8	6,89	0,25
$HOOC(CH_2)_3COOH$	Глутаровая	97,5	1,424	63,9	4,58	0,53
$HOOC(CH_2)_4COOH$	Адипиновая	153	1,344	1,6	3,7	0,53
$HOOC(CH_2)_5COOH$	Пимелиновая	105,7	1,291	5,0	3,3	0,48
$HOOC(CH_2)_6COOH$	Пробковая	144	1,266	0,16	3,07	0,47
$HOOC(CH_2)_7COOH$	Азелаиновая	106,5	1,225	0,24	2,82	0,38
$HOOC(CH_2)_8COOH$	Себациновая	134 5	1 207	0,1	2 82	0 26**
цис-HOOCCH=CHCOOH	Малеиновая	140	1,590	78,8*	1240	0,059
транс-HOOCCH=CHCOOH	Фумаровая	296	1,635	0,69*	93	4,13
HOOCC≡CCOOH	Ацетилендикарбоновая	179			1850	4,02
о-$C_6H_4(COOH)_2$	Фталевая	234	1,593	0,57	122	0,39
м-$C_6H_4(COOH)_2$	Изофталевая	348	1,507	0,013	29	2,40
п-$C_6H_4(COOH)_2$	Терефталевая	Возг	1,510	0 0019*	29	3,47

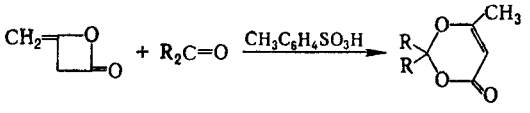
* При 25 °С **При 100 °С

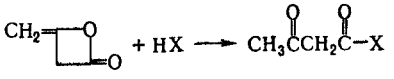
ко ниже 0 °С в присут. антиоксидантов. При более высоких температурах полимеризуется; реакция ускоряется веществами как основного (напр., пиридин), так и кислотного (напр., $AlBr_3$) характера. Основной продукт самопроизвольной полимеризации Д – дегидрацетовая кислота (ф-ла II).



II

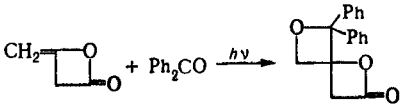
Обычно Д. реагирует с раскрытием цикла по ионному механизму, напр.:





R = Alk; X = OH, NH_2, NHR, OR, HaL

Возможно радикальное присоединение по связи C=C, напр.:



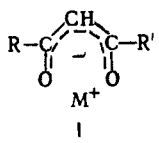
При пиролизе Д. (400–500 °С) образуется кетен $CH_2=C=O$, димеризацией к-рого в ацетоне при 40–50 °С получают сам Д.

Применяют Д. для синтеза производных ацетоуксусной к-ты и гетероциклич. соединений.

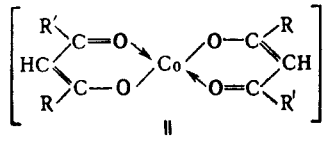
Д. – токсичен, раздражает слизистые оболочки и кожу. Порог раздражающего действия 0,002–0,003 мг/л. ПДК 0,5–1,0 мг/м³.

Лит.: The chemistry of ketenes, allenes and related compounds, ed. by. S. Patai, N. Y., 1980. *Е. Г Тер-Габриэлян.*

β-ДИКЕТОНА́ТЫ МЕТА́ЛЛОВ, соед. металлов с β-дикетоном в енольной форме. β-Дикетонаты (Д.) щелочных металлов – еноляты ф-лы I. Д металлов в степени окисления + 2 и



I



II

выше – хелатные соед. общей ф-лы $[M^{n+}L_n]$, напр. соед. II. Чем слабее выражены кислотные св-ва β-дикетона, тем более устойчив Д. данного металла. Ниже рассматриваются св-ва хелатных Д.

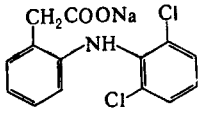
Д. – кристаллич. в-ва. Связь металл – лиганд в осн. ионная. Легко летучи, раств. в орг. р-рителях. При нагр. выше ~ 250 °С разлагаются с образованием металла или его оксида. Полимеризуются в результате образования мостиковых связей с участием атомов кислорода. Полимеризация происходит в тех случаях, когда Д. координационно ненасыщен, а радикалы R и R′ недостаточно объемисты; наличие фторированных радикалов R и R′ препятствует полимеризации. Деполимеризацию полимерных Д. осуществляют введением в координац. сферу металла нейтральных лигандов Q – монодентатных (ДМСО, трибутилфосфат, трифенилфосфиноксид, ацетилацетонимин и др.) и бидентатных (фенантролин, дипиридил и др.). Образование разнолигандных мономерных Д. типа $[M^{n+}L_n \cdot xQ]$ используют для перевода полимериых Д. в р-р или газовую фазу. Устойчивость разнолигандных комплексов тем выше, чем больше донорная активность лиганда Q и чем меньше прочность связи основного лиганда L с центральным атомом. В качестве Q м. б. использована вода. Аква-β-дикетонаты всегда мономерны, однако при нагревании они гидролизуются с образованием полимерных нелетучих гидроксо-β-дикетонатов $[M^{n+}L_{n-y}(OH)_y \cdot xH_2O]_m$, содержащих мостиковые группы OH.

Перспективно применение Д: для нанесения металлич. и оксидных покрытий на разл. подложки; для разделения, очистки и анализа смесей разл. металлов (в виде их Д.) методами экстракции, газовой и жидкостной хроматографии, фракционной сублимации, зонной плавки и кристаллизации; для легирования разл. материалов методом осаждения из газовой фазы; в качестве катализаторов полимеризации и окисления, сдвигающих реагентов в спектроскопии ЯМР. Соед. дипивалоилметана и Ce(IV) предложено использовать в качестве антидетонаторов моторного топлива. Наиб. доступные и дешевые – ацетилацетонаты металлов.

Лит Теоретическая и прикладная химия «бетта»-дикетонатов металлов, под ред В И. Спицына и Л И Мартыненко, М , 1985 *Л И Мартыненко*

ДИКЕТО́НЫ, см. *Дикарбонильные соединения.*

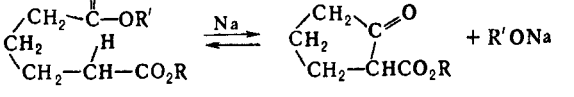
ДИКЛОФЕНА́К НА́ТРИЯ [вольтарен, натриевая соль 2-(2,6-дихлорфениламино)фенилуксусной к-ты], мол. м. 318;



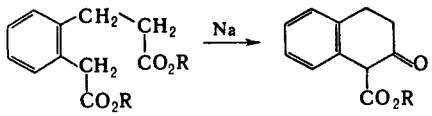
кремовато-белые кристаллы; раств. в метаноле, этаноле, плохо – в воде, не раств. в хлороформе. Получают взаимод. бромбензола и 2,6-дихлорацетаиилида с послед. щелочным гидролизом образовавшегося 1-(2,6-дихлорфенил)-2-индолинона. Д. – противовоспалит. ср-во, обладает анальгетич. и жаропонижающим св-вами. Быстро и полно всасывается из желудочно-кишечного тракта; связывается белками сыворотки крови; выводится из организма с мочой и желчью.

Г Я Шварц

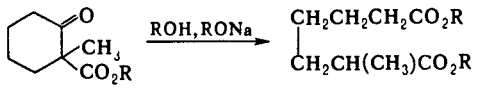
ДИ́КМАНА РЕА́КЦИЯ (Дикмана конденсация), внутримол. конденсация эфиров двухосновных к-т в циклич. β-кетоэфиры, напр.:



Д. р. – частный случай *Клайзена конденсации* (взаимод. двух молекул сложного эфира с образованием ациклич. кетоэфира). Осуществляется в присут. оснований (щелочные металлы, их гидрооксиды, алкоголяты, амиды, гидриды, реже – трифенилметилнатрий, N-метиланилид лития и др.) в инертной атмосфере в среде эфира или ароматич. р-рителей. Как правило, легко образуются 5- и 6-членные циклы; в условиях большего разбавления возможеи синтез макроциклов. Присутствие алкильных групп в α- и β-положениях к карбоксильной группе препятствует циклизации, этоксикарбонильные группы в β-положении облегчают. Из двух возможных продуктов Д р. образуется преимущественно продукт циклизации с участием метиленовой группы, обладающей более выраженными кислотными свойствами, напр.:

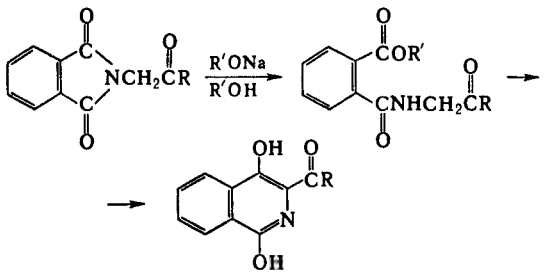


В орг синтезах часто используется р-ция, обратная Д р, напр



Д р применяется для получения алициклич, полициклич и гетероциклич соединений

Модификация Д р перегруппировка N-замещенных фталимидов или изатинов в производные изохинолина или хинолина (р-ция Габриеля – Кольмана), напр



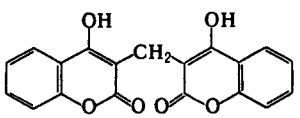
При использовании в качестве основания Na или NaOH наряду с продуктами Д р в больших кол-вах образуются циклич ацилоины

Р-ция открыта В Дикманом в 1894 О получении макроциклич кетонов циклизаций динитрилов см *Циглера реакция*

Лит Вульфсон Н С, Зарецкий В И в кн Реакции и методы исследования органических соединений кн 12 М, 1963 с 7 257

Н Г Гамбарян

ДИКУМАРИ́Н (дикумарол), мол м 334,29, бесцв кристаллы, т пл 285–293 °С, плохо раств в воде и этаноле, соли



щелочных металлов хорошо раств в воде Антикоагулянт непрямого действия В организме человека снижает способность крови к свертыванию, благодаря чему может предупреждать образование тромбов в сосудах или задерживать их рост, если они уже возникли По механизму действия Д антагонист витамина К, тормозит биосинтез факторов свертывания II (протромбин), VII (проконвертин) и др Д не влияет на свертывание крови при смешивании с ней вне организма Применяется для комплексной профилактики и лечения тромбоэмболич осложнений Д – препарат длит действия, способен к кумуляции и может вызвать серьезные осложнения, поэтому в клинич практике не используется

К М Лакин

ДИЛАТА́НСИЯ (от лат dilato – расширяю), изменение объема материала при сдвиговой деформации Для большинства высококонцентрир дисперсных систем (преим высоконаполненных твердой фазой) наблюдается увеличение объема системы (положит Д) Примерами таких систем могут служить песчаные грунты, концентрир водные дисперсии глинозема, минеральных вяжущих, бетонных смесей, глин, крахмала, диоксида титана, латекса, дисперсии железа в CCl_4 Если изменение объема ограничено, сдвиговая деформация системы сопровождается ростом касат напряжений и, соотв, сдвиговой вязкости т наз реопексия Иногда встречается и отрицат Д уменьшение объема материала при его сдвиговой деформации Такая Д обнаружена у губчатой резины, металлич монокристаллов, нек-рых видов глин и глинистых грунтов, асфальта Для ряда дисперсных систем, напр битумов с минеральным наполнителем, водных дисперсий аэросила, обнаружена Д при наложении вибрации в процессе непрерывного сдвигового деформирования Это явление получило назв вибродилатансии

Положит Д обусловлена гл обр тем, что при высоком объемном содержании твердой дисперсной фазы увеличивается число контактов между частицами и уменьшается доля «своб объема», заполненного дисперсионной средой Сдвиговая деформация таких систем возможна при условии перемещения частиц в направлении, нормальном к направлению сдвига, т е при условии увеличения объема системы Д сравнительно малоконцентрир дисперсий м б вызвана, кроме того, сильной анизотропией частиц и их разворотом при деформировании до ориентации в направлении сдвига, по-видимому, это является причиной Д иек-рых видов глин, водных дисперсий пентоксида ванадия, хризотилового асбеста и др

Реопексия – возрастание вязкости (и напряжения сдвига) обусловлена структурированием дисперсной системы в процессе сдвигового деформирования с малой скоростью Обнаруживается в водных суспензиях гипса, пятиокиси ванадия и др Если скорость деформирования увеличивается, образовавшаяся структура может разрушиться и эффективная вязкость системы снижается по мере роста скорости деформирования В отличие от реопексии, Д высоконаполненных систем м б не связана со структурообразованием

Д необходимо учитывать в технол процессах, связанных с переработкой дисперсных систем, при перемешивании бетонных смесей, формовании изделий из наполненных пластмасс, трубопроводиом гидротранспорте водоугольных дисперсий и др

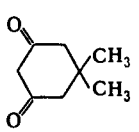
Термин «Д» введен О Рейнольдсом (1885), подробно явление изучено М Рейнером

Лит Рейнер М, Деформация и течение Введение в реологию, пер с англ, М, 1963 его же, Реология, пер с англ, М, 1965, Уилкинсон У Л, Неньютоновские жидкости пер с англ, под ред А В Лыкова, М, 1964 Урьев Н Б, Высококонцентрированные дисперсные системы, М, 1980, Ефремов И Ф, «Успехи химии», 1982, т 51, № 2 с 285 310

Н Б Урьев

ДИ́ЛЬСА – А́ЛЬДЕРА РЕА́КЦИЯ, то же, что *диеновый синтез*

ДИМЕДО́Н (5,5-диметил-1,3-циклогександион, метон, диметилдигидрорезорцин), мол м 140,2, бесцв кристаллы, т пл 148–149 °С, раств в $CHCl_3$, бензоле, хуже – в петролейном эфире, холодной воде Водные р-ры неустойчивы, pK_a 5,2 Существует в кетонной и енольной таутомерных формах Получают р-цией Михаэля между малоновым эфиром и окисью мезитила Примен для обнаружения и идентификации карбонильных соединений (по т-рам плавления производных) Конденсацию с альдегидами проводят в водно-спиртовом р-ре (катализатор – этилат Na) Кетоны реагируют, как правило, только в особых условиях, напр в ледяной CH_3COOH выше 100 °С Продукты конденсации, представляющие собой енолы, хорошо кристаллизуются Мешают анализу окислители Д применяется также для гравиметрич (при pH 4,6) и титриметрич определения альдегидов В последнем случае продукт взаимодействия альдегида с Д осаждают, отфильтровывают, растворяют в этаноле и титруют р-ром NaOH в присут фенолфталеина



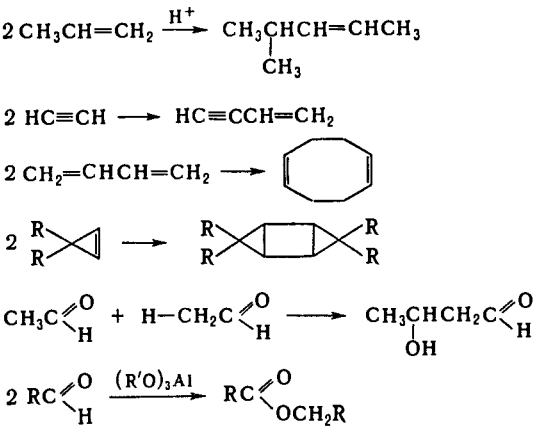
С И Обтемперанская

ДИМЕДРОЛ (гидрохлорид β-диметиламиноэтилового эфира бензгидрола) $(C_6H_5)_2CHOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ HCl, мол м 291,8, бесцв кристаллы горького вкуса, т пл 166–170 °С, легко раств в воде, этаноле, хлороформе, очень плохо – в диэтиловом эфире и бензоле Гигроскопичен Получают конденсацией бензгидрилбромида с диметиламиноэтанолом в присут Na_2CO_3 Д – антигистаминное ср-во, предотвращает вызванные гистамином сокращения гладкой мускулатуры кишечника и бронхов, повышение проницаемости стенок сосудов и развитие отеков, обладает умеренной холино-

литич. и местноанестезирующей активностью; оказывает угнетающее влияние на центр. нервную систему.

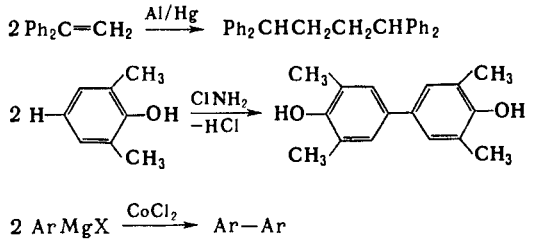
М. Э. Каминка.

ДИМЕРИЗА́ЦИЯ (от греч. di- – дважды, двойной и méros – часть), соединение двух одинаковых молекул в одну (димер). Образующиеся соед. могут иметь линейное или циклич. строение. Д. орг. соед. протекает обычно в результате 1,2- или 1,4-присоединения по кратным связям олефинов и ацетиленов или при конденсации альдегидов, напр.:



Д. происходит также при рекомбинации двух одинаковых своб. радикалов, напр.: $2Ph_2CH^{\cdot} \rightarrow Ph_2CH{-}CHPh_2$.

Кроме того, Д. нек-рых орг. соед. протекает под действием восстановителей (гидродимеризация) и окислителей; в последнем случае р-ция может идти с отщеплением H_2 (дегидродимеризация) или неорг. солей, напр.:



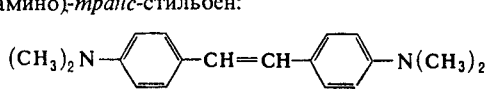
Нек-рые орг. соед. существуют в обычных условиях в виде более устойчивой формы димера, напр. *1,3-циклопентадиен, нитрозосоединения.*

Димеры неорг. соед. образуются обычно в газовой фазе за счет координационных и водородных связей, напр.: $2AlCl_3 \rightleftarrows Al_2Cl_6$; $2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$; $2HF \rightleftarrows H_2F_2$.

Лит Мищенко Г Л , Вацуро К В , Синтетические методы органической химии, М , 1982, с 200 02

А Б Пономарев

4-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИ́Д (*п*-диметиламинобензальдегид) $(CH_3)_2NC_6H_4CHO$, мол. м. 149,19; светло-желтые кристаллы; т. пл. 74–75 °С, т. кип. 176–177 °С/17 мм рт. ст.; $d_4^{99,9}$ 1,0254; $n_D^{99,9}$ 1,6235; μ 18,68 · 10⁻³⁰ Кл · м (18 °С); раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде. Обладает хнм. св-вами, характерными для *альдегидов* и *аминов*. С NH_2OH образует оксим (т. пл. 144 °С), с $C_6H_5NHNH_2$ – фенилгидразон (т. пл. 148 °С), с к-тами – соли (напр., гидрохлорид; т. пл. 107–109 °С). При обычном давлении перегоняется с разл. на диметиланилин и формальдегид. Под действием спиртового р-ра NaOH при 30 °С превращается в смесь 4-диметиламинобензилового спирта и 4-диметиламинобензойной к-ты; при нагр. с Sn в соляной к-те в 4,4′-*бис*-(диметиламино)-*транс*-стильбен:



Конденсируется с первичными аминами, образуя основания Шиффа, напр. р-цией Д. с анилином при 90–100 °С получают 4-диметиламинобензальдегиданил $(CH_3)_2NC_6H_4CH{=}NC_6H_5$. При взаимод. с N,N-диметиланилином (кат. – HCl) образуется лейкооснование красителя кристаллич. фиолетового (см. *Арилметановые красители*).

В пром-сти Д. получают конденсацией N,N-диметиланилина с формальдегидом и *п*-нитрозо-N,N-диметиланилином с послед. расщеплением образовавшегося основания Шиффа формальдегидом в присут. CH_3COOH. Препаративный синтез: формилирование N,N-диметиланилина действием ДМФА в присут. $POCl_3$ (выход 80%).

Применяют Д. в произ-ве стириловых, триарилметановых и др. красителей; как специфич. реагент на индольное ядро триптофана (красное окрашивание в среде H_2SO_4), на пирролы (фиолетовое окрашивание) и мн. алкалоиды; для фотометрич. определения первичных ароматич. аминов, с к-рыми в кислой среде образует азометиновые основания; как реагент на сульфаниламидные препараты.

Лит.. Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., М., 1970.

Н. Н. Артамонова.

2 - ДИМЕТИЛАМИНО - 2 - МЕТИЛ - 1 - ПРОПАНО́Л $(CH_3)_2NC(CH_3)_2CH_2OH$, мол. м. 117,19; бесцв. жидкость со слабым аминным запахом; т. заст. 19 °С, т. кип. 160 °С, 61 °С/20 мм рт. ст.; d_{20}^{20} 0,900; n_D^{20} 1,4450; pK_a 10,2 (25 °С); смешивается с водой, раств. в этаноле. Образует азеотропную смесь с водой (75% H_2O; т. кип. 98,4 °С).

Д. образует соли с минер. и карбоновыми к-тами, но не образует амиды, оксазолины, оксазолидины. С ангидридами и хлорангидридами к-т дает О-ацильные производные, напр. $(CH_3)_2NC(CH_3)_2CH_2OAc$ (где Ac = CH_3CO, $CH_2{=}CHCO$, COCl).

Получают Д. каталитич. метилированием 2-амино-2-метил-1-пропанола $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2OH$ действием формальдегида и H_2.

Гидрохлорид Д. – отвердитель смол, используемых для отделки текстиля и др. материалов. Мыла Д. с жирными к-тами, особенно олеиновой, – высокоэффективные эмульгаторы для минер. масел, инсектицидов, составов для полировки полов.

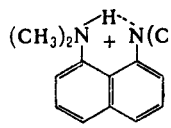
Лит.. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y., 1978, p. 961–69.

Д З. Завельский.

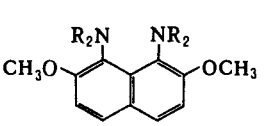
1,8-*бис*-(ДИМЕТИЛАМИНО)НАФТАЛИ́Н, мол. м. 214,31; бесцв. кристаллы, темнеющие на воздухе; т. пл. 47–48 °С (из водного спирта); хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, плохо – в воде. Решетка орторомбич. (a = = 1,2855 нм, b = 1,0110 нм, c = 0,9664 нм; пространств. группа $P2_12_12_1$; z = 4). Из-за сильного отталкивания диметиламиногрупп плоскостной характер нафталинового кольца в молекуле Д. сильно нарушен; расстояния между атомами углерода в положениях 1 и 8, 4 и 5 составляют соотв. 0,2562 нм и 0,2443 нм. Д. – сильный донор электронов, о чем свидетельствуют пониж. потенциалы ионизации: при отрыве по одному *п*- и π-электрону они составляют соотв. 7,05 и 7,47 эВ. Потенциалы электрохим. окисления (в CH_3CN; 20 °С, относительно насыщенного каломельного электрода) также низки: E_1 = 0,36, E_2 = 1,02 В (две одноэлектронные волны).

Для Д. характерны: очень высокая основность [pK_a 12,34 (вода; 20 °С), 18,18 (CH_3CN; 20 °С], обусловленная большим энергетич. выигрышем при превращении Д. в катион I, в к-ром отсутствует отталкивание диметиламиногрупп и реализуется прочная водородная связь; низкая нуклеофильность, связанная с малым расстоянием между диметиламиногруппами, в результате чего Д. реагирует только с протоном. Именно благодаря этому св-ву Д. применяют в орг. синтезе. Его используют в тех случаях, когда от к.-л. молекулы надо отщепить протон, не затронув при этом др. высокоэлектрофильные и неустойчивые по отношению к основаниям группировки. Высокая термодинамич. стабильность катиона I сочетается с весьма низкими скоростями

присоединения протона к Д. и депротонирования катиона I под действием щелочей. Это напоминает св-во обычной губки медленно впитывать воду и с трудом отдавать ее. Поэтому Д. называют «протонная губка».



I



II

Известно много аналогов Д. Так, соединения II (R = CH_3 или C_2H_5) – самые сильные из всех известных нейтральных орг. оснований (pK_a 16,1 и 16,3 соотв., вода, 20 °С). Однако удерживание протона в катионах этих соед. очень велико, что затрудняет их практич. использование.

Д. получают метилированием 1,8-диаминонафталина (лучше всего CH_3I в системе КОН–ДМСО) или восстановлением иодида 1,3,3-триметил-2,3-дигидроперимидиния действием $LiAlH_4$. Хранят Д в темной стеклянной таре в атмосфере инертного газа или в виде соли с $HClO_4$.

Лит Курасов Л А, Пожарский А Ф, Кузьменко В В, «Ж орган химии», 1981, т 17, в 9, с 1944 47, Alder R W [a o], «Chem Commun», 1968, № 13, p 723–24, Alder R W [a o], «J Chem Soc Perkin Trans», I, 1981, № 11, p 2840–47 *А Ф Пожарский*

N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД (диметиламид уксусной к-ты) $CH_3CON(CH_3)_2$, мол. м. 87,12; бесцв. гигроскопичная жидкость; т. пл. –20 °С, т. кип. 165,5 °С, d_4^{25} 0,9366; n_D^{25} 1,4356; η 0,92 мПа·с, γ 32,43 мН/м (30 °С); $t_{крит}$ 385 °С, $p_{крит}$ 4,02 МПа, $\Delta H^0_{исп}$ 43,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –229,20 кДж/моль; C^0_p 175,11 Дж/(моль·°С) (для пара 117,61); S^0_{298} 356,8 Дж/(моль·°С); ε 37,8; μ $1,64 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Смешивается с водой, ароматич. углеводородами и др. орг. р-рителями. Хорошо растворяет ненасыщенные алифатич. углеводороды и многие неорг соед, ограниченно – парафиновые углеводороды. Образует азеотропную смесь с уксусной к-той (21,1% по массе к-ты; т. кип. 170,8 °С).

По хим. св-вам Д. – типичный представитель N,N-дизамещенных *амидов карбоновых кислот*. Очень слабое основание, pK_a 0,19 (вода, 20 °С). Основность возрастает в р-ре уксусного ангидрида, в к-ром Д. количественно титруется 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в ледяной уксусной к-те. Д. гидролизуется в присут. к-т и щелочей, вступает в р-ции алкоголиза и переацилирования:

$$CH_3CON(CH_3)_2 + ROH \xrightarrow{H^+} CH_3COOR + (CH_3)_2NH$$

$$CH_3CON(CH_3)_2 + RCOOH \rightarrow RCON(CH_3)_2 + CH_3COOH$$

В пром-сти Д получают конденсацией уксусной к-ты с диметиламином При проведении р-ции в жидкой фазе сначала при 40 °С получают ацетат диметиламина $CH_3COOH \cdot HN(CH_3)_2$, к-рый затем дегидратируют в токе диметиламина при 135–140 °С. Парофазный синтез осуществляют в присут. дегидратирующих кат. (Al_2O_3 и др.) при 260–300 °С и давлении, близком к атмосферному; ΔH 19,2 кДж/моль, энергия активации 42 кДж/моль Степень превращения уксусной к-ты в Д. за проход 95–99%.

Д. получают также аминолизом метилацетата диметиламином при повышенных т-ре и давлении; кат. – CH_3ONa или сильноосновные ионообменные смолы. Препаративно Д. синтезируют ацетилированием диметиламина уксусным ангидридом, ацетилхлоридом или кетеном, а также переацилированием ДМФА или гексаметилфосфорамида уксусной к-той, карбонилированием триметиламина или конденсацией его с уксусной к-той, взаимод. метанола с ацетонитрилом.

Д. – апротонный р-ритель, применяемый в произ-ве синтетич. волокон, пленок, полипиромеллитимидов, поли-*м*-фениленизофталамида и поли-*п*-фенилентерефталамида. Его используют для выделения диеновых углеводородов и стирола из продуктов пиролиза нефтяных фракций, для очистки

ацетата гидрокортизона, ароматич. ди- и поликарбоновых к-т, как реакц. среду, обладающую каталитич. св-вами, при галогенировании, циклизации и др

Т. всп 77 °С, т. самовоспл. 375 °С, КПВ 2,0–11,5%. Раздражает слизистые оболочки глаз; $ЛД_{50}$ 4,2 г/кг (мыши, перорально), ПДК 10 мг/м³.

Лит Якушкин М И, Котов В И, в кн Справочник нефтехимика, под ред С К Огородникова, т 2, Л, 1978, с 295–98, Якушкин М И, Котов В И, Смаева Т П, «Хим пром-сть», 1980, № 2, с (69)5–(71)7, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 1, N Y, 1978, p 167–71 *М И Якушкин*

N,N-ДИМЕТИЛБЕНЗИЛАМИН $(CH_3)_2NCH_2C_6H_5$, мол. м. 135,21; бесцв. жидкость; т. пл. –60 °С, т. кип. 180–182 °С, 65–68 °С/18 мм рт. ст.; d_4^{27} 0,894; n_D^{25} 1,4985; хорошо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире, углеводородах. Д. – сильное основание (pK_a 9,02); образует соли с к-тами. При взаимод. с алкилгалогенидами дает четвертичные аммониевые соли, окисляется H_2O_2. Ароматич. ядро в Д. галогенируется, нитруется, сульфируется, гидрируется.

В пром-сти Д. получают N-алкилированием диметиламина бензилхлоридом (100–160 °С; 0,5–3 МПа):

$$(CH_3)_2NH + ClCH_2C_6H_5 \rightarrow (CH_3)_2NCH_2C_6H_5 + HCl$$

Для нейтрализации образующихся гидрохлоридов Д. и диметиламина продукты р-ции обрабатывают водным р-ром NaOH. Д. очищают ректификацией. Препаративно его синтезируют также N-алкилированием диметиламина бензиловым спиртом или восстановит. аминированием бензальдегида диметиламином.

Д. – отвердитель олигодиенуретандиэпоксидов, ингибитор коррозии, дегидрогалогенирующий агент, экстрагент Co и Ni из сульфатных р-ров; его применяют также для получения четвертичных аммониевых солей и оснований.

В больших концентрациях Д. раздражает верх. дыхат. пути, вызывает воспаление кожи; ПДК 5 мг/м³.

М И Якушкин

ДИМЕТИЛВИНИЛКАРБИНОЛ (3-метил-1-бутен-3-ол) $(CH_3)_2C(OH)CH{=}CH_2$, мол. м. 86,13; бесцв. жидкость со специфич запахом; т. кип. 97,3 °С; d_4^{20} 0,824; n_D^{20} 1,417; неограниченно раств. в ацетоне, этаноле, р-римость в воде 17,7% (20 °С). Образует азеотропную смесь с водой (22,2% по массе H_2O; т. кип. 86,1 °С) В кислой среде дегидратируется с образованием изопрена и конденсируется в линалоол, гераниол и др. В нейтральной среде инертен.

В пром-сти Д. получают исходя из 3-метил-3-бутен-1-ола или 3-метил-1,3-бутандиола – побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида:

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2OH \xrightarrow[+H_2O]{кат} (CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{кат} (CH_3)_2C{=}CHCH_2OH \xrightarrow{кат} (CH_3)_2C(OH)CH{=}CH_2$$

Процесс проводят в водной среде в присут. к-т (серная, щавелевая, фосфорная) при 80–130 °С Д. выделяют экстракцией и ректификацией, выход 70%.

Д. синтезируют также конденсацией ацетилена и ацетона с послед гидрированием ацетиленового спирта при давлении до 20 МПа·

$$(CH_3)_2C{=}O + HC{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH \xrightarrow[Pd]{H_2} Д.$$

Недостатки метода двухстадийность, использование относительно дорогостоящего и дефицитного ацетилена, сравнительно высокое давление.

Д применяется в произ-ве витаминов А и Е

Т всп 11 °С (в закрытой чашке), т. воспл. 415 °С, КПВ 1,48–5,38% ПДК 10 мг/м³

Лит Огородников С К, Блажин Ю М, «Хим пром-сть», 1974, № 2, с (87)7–(91)11 *Ю М Блажин*

ДИМЕТИЛГИДРАЗИНЫ $C_2H_8N_2$, мол. м 60,10; жидкости

Несимметричный Д $(CH_3)_2NNH_2$; т. пл. –57 °С, т кип. 62,8–63,8 °С, d_4^{20} 0,7911, n_D^{20} 1,4084; η 0,51 мПа·с

(25 °С); $\Delta H^0_{обр}$ −53,5 кДж/моль; очень гигроскопичен; смешивается с водой, этанолом и диэтиловым эфиром во всех соотношениях. Сильное основание: pK_a 7,21 (30 °С). Образует устойчивые соли с к-тами, напр. кристаллич. гидрохлорид (т. пл. 81–82 °С). Подробнее о хим. св-вах см. *Гидразина замещенные органические.*

В пром-сти его получают: 1) нитрозированием диметиламина нитритами щелочных металлов в кислой среде с послед. восстановлением (кат.– Pd или Pt) образовавшегося диметилнитрозамина:

$$(CH_3)_2NH + NaNO_2 \rightarrow (CH_3)_2NNO \xrightarrow{H_2} Д.$$

2) взаимод. диметиламина с монохлорамином:

$$NH_2Cl + (CH_3)_2NH \xrightarrow{NaOH} Д. + NaCl + H_2O$$

3) восстановительно-каталитич. алкилированием ацетилгидразида формальдегидом и H_2 с послед. щелочным гидролизом образовавшегося диметилацетилгидразида (способ осуществлен в США):

$$CH_3CONHNH_2 \rightarrow CH_3CONHN \times (CH_3)_2 \xrightarrow[H_2O]{щелочь} Д.$$

несим-Д.– горючий компонент ракетного топлива (многотоннажный продукт).

Раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и дыхат. путей; ПДК 1 мг/м³.

Симметричный Д. $CH_3NHNHCH_3$, т. кип. 81 °С; d_4^{20} 0,8274; n_D^{20} 1,4209; т. пл. дигидрохлорида 165–167 °С. Обычно его синтезируют ацилированием гидразина с послед. метилированием полученного диацилгидразида диметилсульфатом и омылением образовавшегося диацилдиметилгидразида:

$$NH_2NH_2 + 2RCOCl \rightarrow RCONHNHCOR \rightarrow$$
$$\rightarrow RCON(CH_3)N(CH_3)COR \rightarrow CH_3NHNHCH_3$$

Лит.: Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А., Химия органических производных гидразина, Л., 1979; Большаков Г. Ф., Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива, Л., 1983; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 12, N. Y., 1980, p. 739.

С. А. Поддубная.

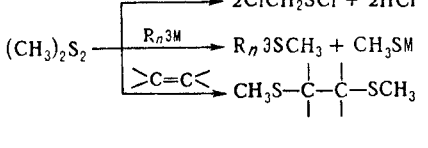
ДИМЕТИЛГЛИОКСИ́М (2,3-бутандиондиоксим) $[HON=C(CH_3)—]_2$, мол. м. 116,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 238 °С; плохо раств. в воде, хорошо – в этаноле и диэтиловом эфире. Образует устойчивые внутрикомплексные соед. с переходными металлами, напр. с Ni (II). Д.– реагент для обнаружения, гравиметрич., спектрофотометрич. и экстракционно-фотометрич. определения Ni(II) и Pd(II). Особенно широко он применяется для спектрофотометрич. определения Ni в присут. окислителей (I_2, Br_2) в щелочной среде. Метод используется при анализе чистых в-в, прир. вод, сталей. Использование Д. позволяет определять Pd в присут. мн. др. элементов, в т. ч. Rh и Ir.

Лит.. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К., Оксимы, М., 1977.

В. М. Пешкова.

ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИ́Д (2,3-дитиабутан) $(CH_3)_2S_2$, мол. м. 94,20; бесцв. жидкость с неприятным запахом; т. пл. −84,69 °С, т. кип. 109,74 °С; d_4^{20} 1,0623; n_D^{20} 1,5259; μ $6{,}50 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; C_p^0 94,37 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{исп}$ 33,87 кДж/моль (100 °С), $\Delta H^0_{обр}$ −153,03 кДж/моль; S^0_{298} 336,89 Дж/(моль·К); раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде.

По хим. св-вам – типичный представитель диалкилдисульфидов (см. *Дисульфиды органические*). По сравнению с др. гомологами он проявляет повыш. реакц. способность при хлорировании по связям С—Н, селективность его р-ций с солями СН-кислот, фосфинов и др. и с непредельными соед. выше:



Э = С, P(III), As(III) и др.

Д. получают окислением CH_3SH кислородом воздуха (в лаб. практике используют также I_2, $CuSO_4$) в присут. оснований. Применяют его для получения диметилполисульфидов, в произ-ве пестицидов, как одорант прир. газа.

Д. токсичен для теплокровных. $ЛД_{50}$ 138 мг/кг (мыши, перорально); среднесмертельная доза 15,8 мг/м³ (мыши, ингаляция 2 ч); ПДК в воздухе (при однократном воздействии) 0,7 мг/м³, в воде 0,04 мг/л.

А. Ф. Коломиец, Н. Д. Чкаников.

ДИМЕТИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р (метиловый эфир) CH_3OCH_3, мол. м. 46,07; бесцв. газ с запахом, напоминающим запах хлороформа; т. пл. −138,5 °С, т. кип. −25,0 °С; плотн. 2,091 г/л; η 0,01 мПа·с (20 °С); $t_{крит}$ 126,9 °С, $p_{крит}$ 5,32 МПа; $\Delta H^0_{исп}$ 21,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −184,1 кДж/моль; S^0_{298} 266,5 Дж/(моль·К); раств. в этаноле, диэтиловом эфире, воде.

Д. э.– родоначальник класса алифатич. *эфиров простых*; сравнительно инертен, разлагается только при т-ре красного каления, не реагирует при умеренных т-рах с Na, сильными к-тами и щелочами. Обладает слабо выраженными основными св-вами и при действии сильных к-т превращается в неустойчивые оксониевые соли, напр.: $[(CH_3)_2OH]^+Hal^-$. С BF_3 и CH_3F образует борофторид триметилоксония:

$$CH_3OCH_3 + CH_3F + BF_3 \rightarrow [(CH_3)_3O]^+BF_4^-$$

В пром-сти Д. э. получают в качестве побочного продукта при произ-ве метилового спирта из синтез-газа на оксидных цинкхромовых и медьсодержащих кат. при т-рах 200–400 °С и давлениях 4–40 МПа. Содержание Д. э. в метаноле-сырце составляет 0,01–6,0%. Перспективно получение Д. э. дегидратацией метанола при 300–400 °С и 2–3 МПа в присут. гетерог. кат.– алюмосиликатов (степень превращения метанола в Д. э.– 60%) и цеолитов (селективность процесса близка к 100%). Д. э. получают также из синтез-газа на полифункциональных катализаторах при 200–250 °С и давлении 7–9 МПа; степень превращения метанола в Д. э. составляет 59–88%. Препаративно Д. э. получают в лаборатории действием H_2SO_4 на метанол.

Используют Д. э. как хладагент, экстрагент, пропеллент, полупродукт в орг. синтезе.

Т. всп. −41,1 °С, т. самовоспл. 350 °С. Угнетающе действует на нервную систему.

Лит.. Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 2, Л., 1978, с. 249–51.

Н. Г. Вергунова.

ДИМЕТИЛОЛФОСФИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ [*бис*-(гидроксиметил)фосфиновая к-та)] $(HOCH_2)_2P(O)OH$, мол. м. 126,00; бесцв. сиропообразная жидкость; раств. в воде и полярных орг. р-рителях. Выдерживает кратковременное нагревание до 150 °С; при длительном (6–8 ч) нагревании в вакууме отщепляет H_2O и образует ангидрид. С аминами взаимод. как одноосновная к-та с образованием солей (т. пл. соли с анилином 133 °С, с циклогексиламином 180 °С). С водными р-рами щелочей образует соли (одновременно происходит замещение на металл атомов Н гидроксигрупп), с избытком PCl_5 – хлорангидриды $(ClCH_2)_2P(O)Cl$ (выход выше 50%) и $ClCH_2P(O)Cl_2$ (ок. 20%). Д. к. этерифицируется спиртами, с ангидридами орг. к-т образует сложные эфиры $(RCOOCH_2)_2P(O)OH$. Конденсацией Д. к. или ее солей с двухосновными к-тами, диизоцианатами или эпоксидами получают термостойкие олигомеры и полимеры.

В пром-сти Д. к. получают нагреванием параформа с гипофосфитом натрия (при 90–130 °С) либо со смесью белого Р, CH_3OH и NaOH (при 55 °С) с послед. обработкой образующейся Na-соли соляной к-той; летучие продукты удаляют нагреванием в вакууме. Выход Д. к. составляет 65–90%. В лаб. условиях для получения Д. к. используют р-цию PH_3 с параформом в присут. HCl; образующийся первоначально хлорид тетраметилолфосфония разлагают водным р-ром Na_2CO_3.

Д. к. и ее соли используют в качестве огнестойких пропиток тканей, для стабилизации полимерных материалов (напр., полиуретанов), получения термостойких самоотвердевающихся эластомеров; Д. к. перспективна как ингибитор коррозии.

64 ДИМЕТИЛСУЛЬФАТ

Лит Иванов Б Б , Карпова Т И , «Изв АН СССР Сер Хим », 1964, № 7, с 1230–33, Organic phosphorus compounds, ed by G Kosolapoff, L Maier, v 6, N Y, 1973, p 1–210 *Г И Дрозд*

ДИМЕТИЛСУЛЬФА́Т (диметиловый эфир серной к-ты) $(CH_3)_2SO_4$, мол. м. 126,13; жидкость без цвета и запаха; т. пл. – 26,8 °С, т. кип. 188,5 °С (с разл.), 76 °С/15 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,3516; n_D^{20} 1,3874; μ $10{,}92\cdot10^{-30}$ Кл·м; η 1,60 мПа·с; γ $4{,}012\cdot10^{-4}$ Н/см^2. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, диоксане, ацетоне, ароматич. углеводородах, ограниченно – в CS_2, алифатич. углеводородах, плохо – в воде (2,8% по массе, с разл.).

Д. – эффективный метилирующий агент. Со взрывом взаимод. с NH_3 и аминами. В р-рах с NH_3, первичными и вторичными аминами образует смесь продуктов метилирования, с третичными аминами – соли четвертичных оснований, с сульфидами – соли сульфония. С амидами, мочевиной и тиомочевиной реагирует по р-ции:

$$(CH_3)_2SO_4 \xrightarrow{RC(X)NHR'} RC(XCH_3)=\overset{+}{N}HR'\cdot CH_3SO_4^-$$

R – алкил, арил, NH_2; X – O или S

Д. легко метилирует спирты, фенолы, меркаптаны, карбоновые к-ты в присут. водного или спиртового р-ра щелочи или алкоголятов щелочных металлов. СН-Кислоты метилируются по атому С в апротонных р-рителях. Металлоорг. соед. энергично взаимод. с Д., ароматич. соед. – в присут. кат. Фриделя – Крафтса. Соли неорг. к-т метилируются при нагревании.

Получают Д. перегонкой метилсерной к-ты, образующейся при взаимод. CH_3OH с 60%-ным олеумом, взятых в соотношении 1 : 4 по массе (побочно образующийся при этом CH_3OCH_3 также превращается в Д.):

$$(CH_3)_2SO_4 \xleftarrow[-H_2SO_4]{150-160\,^\circ C} CH_3SO_4H \xleftarrow{CH_3OH} SO_3 \xrightarrow{CH_3OCH_3} (CH_3)_2SO_4$$

Определяют Д. в воздухе по образованию метилсульфата N-метилхинолиния.

Д. оказывает общеядовитое действие, проявляющееся после скрытого периода. Пары Д. поражают кожу, слизистые оболочки дыхат. путей и глаз. Жидкий Д. при попадании на кожу вызывает ожоги и долго иезаживающие язвы. Особенно опасно поражение глаз (возможна потеря зрения). В тяжелых случаях отравления наблюдается кома, паралич и смерть через 3–4 дня $ЛД_{50}$ 440 мг/кг (крысы, перорально). Миним. смертельная доза при действии через кожу – 200 мг/кг (крысы). Т. вспл. 83 °С.

Лит Сьютер Ч , Химия органических соединений серы, пер с англ , ч 1, М , 1950, с 61–74 *А Ф Коломиец, Н Д Чкаников*

ДИМЕТИЛСУЛЬФИ́Д $(CH_3)_2S$, мол. м. 62,136; подвижная летучая жидкость с неприятным запахом; т. пл. – 98,27 °С, т. кип. 37,34 °С; d_4^{20} 0,8483; n_D^{20} 1,4355; μ $4{,}7\cdot10^{-30}$ Кл·м; C_p^0 74,20 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{исп}$ 27,17 кДж/моль (307К), $\Delta H^0_{обр}$ – 102,07 кДж/моль; S^0_{298} 286,26 Дж/(моль·К). Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, не раств. в воде.

По хим. св-вам Д. – типичный представитель диалкилсульфидов (см. *Сульфиды органические*). По сравнению с др. гомологами он проявляет повыш. реакц. способность. В апротонных средах легко хлорируется по связям С—Н:

$$(CH_3)_2S \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3SCH_2Cl \xrightarrow[-2HCl]{2Cl_2} CH_3SCCl_3$$

Получают Д. взаимод. CH_3Cl с K_2S или с CH_3SNa в полярных р-рителях и атмосфере N_2. Д. применяют в произ-ве диметилсульфоксида, в качестве одоранта прир газа (порог запаха 267 мг/м^3, ниж. порог раздражающего действия 110 мг/м^3). Д. – промежут. продукт в произ-ве инсектицидов. Комплексы Д. с хлором (образуются при – 40 °С) или N-хлорсукцинимидом используют для окисления первичных и вторичных спиртов в карбонильные соед , а комплексы с бораном – для гидроборирования и восстановления непредельных соединений.

Д. определяют нефелометрически в виде комплекса с $HgCl_2$. Д. малотоксичен для теплокровных: $ЛД_{50}$ 3,3 г/кг (крысы, перорально); среднесмертельная доза при ингаляции 43 г/м^3 (мыши); пороговая безвредная для людей концентрация 2 г/м^3; ПДК в воздухе 50 мг/м^3, в воде 0,01 мг/л. Т. вспл. – 17,7 °С, т. самовоспл. 205 °С.

А Ф Коломиец, Н Д Чкаников

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИ́Д (ДМСО) $(CH_3)_2SO$, мол. м. 78,13; гигроскопичная жидкость без цвета и запаха; т. пл. 18,45 °С (легко переохлаждается), т. кип. 189 °С (с разл.), 83 °С/17 мм рт. ст.; d_4^{25} 1,0960; n_D^{20} 1,4795; μ $13{,}03\cdot10^{-30}$ Кл·м; η 2,473 кПа·с (20 °С); ε 48,9 (20 °С); ρ $0{,}33\cdot10^8$ Ом·см; $\Delta H^0_{исп}$ 57,28 кДж/моль. Раств. в воде, этаноле, ацетоне, диэтиловом эфире, C_6H_6, $CHCl_3$.

Выше 150 °С Д. медленно разлагается на $(CH_3)_2S$ и $(CH_3)_2SO_2$ (электроф. агенты катализируют распад; в присут. RCOCl р-ция может сопровождаться взрывом). Окисляет тиолы в дисульфиды, нек-рые сульфиды – в сульфоксиды. В присут. катализаторов (напр., сильных к-т и их пиридиниевых солей, O_2, HaI_2) окисляет первичные спирты и их тозилаты, первичные алкилбромиды и иодиды в альдегиды. Вторичные спирты окисляет до кетонов, кетоны и кетенимиды – до α-гидроксикарбоновых к-т и их амидов соотв., оксираны в присут. эфирата BF_3 – в α-гидроксикетоны. С CH_3I образует триметилсульфоксонийиодид $(CH_3)_3S^+(O)\cdot I^-$, с NaH, KH и *трет*-C_4H_9OK – соли метилсульфинилкарбаниона $CH_3S(O)\bar{C}H_2M^+$, где M – Na или K. В р-циях с 1,3-диенами служит мягким диенофилом. Д. окисляется до $(CH_3)_2SO_2$ под действием коиц. HNO_3 (при нагр.), Cl_2 (в воде), H_2O_2 и др. сильных окислителей.

Д. сольватирует гидроксосоединения, СН-кислоты, орг. и неорг. катионы, благодаря чему сильно повышает скорость мн. р-ций. Хорошо растворяет мн. орг. и неорг. соединения. Так, р-римость при 25 °С (г в 100 г): $(CH_3COO)_2Hg$ – 100, $SnCl_2\cdot2H_2O$ – 40, $ZnCl_2$ – 30, $FeCl_3\cdot6H_2O$ – 30, NaI – 30, $NaNO_3$ – 20.

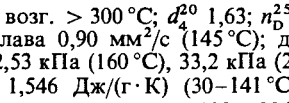
Д. получают окислением $(CH_3)_2S$ кислородом воздуха в присут. каталитич. кол-в оксидов азота или др. соед. – переносчиков O_2. Он образуется также при окислении $(CH_3)_2S$ оксидами азота, р-рами H_2O_2 при охлаждении, гидролизе $(CH_3)_2SCl_2$, $(CH_3)_2SBr_2$.

Д. – широко применяемый р-ритель (напр., для ацетилена, SO_2, полиакрилонитрила и др.), компонент косметич. и лек. ср-в (он способствует проникновению через кожу разл. в-в). Смеси Д. с водой – антифризы и гидравлич. жидкости.

Д. малотоксичен: $ЛД_{50}$ ок. 20 г/кг (мыши, внутрибрюшинно). Т. вспл. 95 °С.

Лит Оаэ С , Химия органических соединений серы, пер с япон , М , 1975, с 223–78 *А Ф Коломиец, Н Д Чкаников*

ДИМЕТИЛТЕРЕФТАЛА́Т (диметиловый эфир терефталевой к-ты), мол. м. 194,19; бесцв. кристаллы; т. пл.



141–142 °С, т. возг. > 300 °С; d_4^{20} 1,63; n_D^{25} 1,475; кинематич. вязкость расплава 0,90 мм^2/с (145 °С); давление пара 0,21 кПа (100 °С), 2,53 кПа (160 °С), 33,2 кПа (240 °С); $\Delta H^0_{обр}$ 738,5 Дж/моль; C_p^0 1,546 Дж/(г·К) (30–141 °С), 1,939 Дж/(г·К) (141–210 °С). Р-римость в воде 0,33% (80 °С), этиленгликоле 0,82% (25 °С), метаноле 0,86% (25 °С), CCl_4 2,65% (25 °С), хлороформе 26,1% (25 °С), ксилоле 1,3% (10 °С), 22% (80 °С), бензоле 3% (10 °С), 35% (80 °С). Обладает всеми хим. св-вами, характерными для ароматич. *эфиров сложных*.

В пром-сти Д. получают окислением воздухом смеси *п*-ксилола с метиловым эфиром *п*-толуиловой к-ты $CH_3C_6H_4COOCH_3$ при 140–150 °С и давлении 0,6 МПа по периодич схеме (кат. – стеарат, ацетат или бензоат Co) с послед. этерификацией парами метанола при 250 °С и давлении 2,5 МПа. Продукт р-ции подвергают дистилляции; дистиллат (90% Д) дважды перекристаллизовывают из метанола Процесс характеризуется высоким выходом (1,4 кг Д. из 1 кг *п*-ксилола) и чистотой получаемого Д. Расплав Д. стабилизируют одноосновным насыщенным

спиртом C_1–C_4 в кол-ве 0,1–1,0% (по массе), в результате чего св-ва Д. существенно не изменяются при 160 °С в течение 7 сут.

Д. используют в осн. для произ-ва *полиэтилентерефталата*. Для Д.: т. воспл. 577,85 °С, т. самовоспл. 853 °С, т. вспл. 146 °С, ниж. КПВ 37,8 г/м³; пылевоздушная смесь взрывоопасна. Д. раздражает слизистые оболочки глаз, дыхат. путей и кожу; ПДК 0,1 мг/м³.

Лит.: Петухов Б. В., Полиэфирные волокна, М., 1976; Мономеры для синтетических волокон, ч. 2, Тула, 1972. *Г. И. Пуца.*

N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД (диметиламид муравьиной к-ты) $HCON(CH_3)_2$, мол. м. 73,09; бесцв. гигроскопичная жидкость; т. пл. – 61 °С, т. кип. 153 °С; d_4^{25} 0,9445; n_D^{25} 1,4269; μ 12,7·10⁻³⁰ Кл·м; η 0,80 мПа·с (25 °С); γ 35,2 мН/м (25 °С); давление пара 0,35 кПа (25 °С) и 3,46 кПа (60 °С); $t_{крит}$ 374 °С, $p_{крит}$ 4,48 МПа, $d_{крит}$ 0,276; $\Delta H^0_{исп}$ 42,3 кДж/моль (153 °С), $\Delta H^0_{обр}$ – 192 кДж/моль; C^0_p 148,37 Дж/(моль·К); ε 36,7 (25 °С). Смешивается с водой и большинством орг. р-рителей за исключением алифатич. углеводородов. Образует азеотропные смеси с муравьиной к-той, тетрахлорэтиленом, ксилолами.

По хим. св-вам Д.– типичный представитель N,N-дизамещенных *амидов карбоновых кислот*. Слабое основание; образует неустойчивые соли с сильными минер. к-тами. Основность Д. значительно увеличивается при растворении в уксусном ангидриде, в к-ром он количественно титруется 0,1 н. р-ром $HClO_4$ в ледяной уксусной к-те. Д. гидролизуется в присут. к-т и щелочей, вступает в р-ции алкоголиза и переацилирования:

$$HCON(CH_3)_2 + ROH \xrightarrow{H^+} HCOOR + (CH_3)_2NH$$

$$HCON(CH_3)_2 + RCOOH \rightarrow RCON(CH_3)_2 + HCOOH$$

В пром-сти Д. получают: 1) конденсацией муравьиной к-ты с диметиламином:

$$HCOOH + (CH_3)_2NH \xrightarrow{40\,^\circ C} HCOOH \cdot HN(CH_3)_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{100-120\,^\circ C} Д. + H_2O$$

Д.-сырец, содержащий незначит. кол-ва влаги, диметиламина, формиата диметиламмония и монометилформамида, очищают вакуумной ректификацией; выход 92% в расчете на к-ту; 2) аминолизом метилформиата диметиламином при 80–120 °С и 0,1–0,4 МПа; 3) карбонилированием диметиламина при 100–150 °С, 2,5–20 МПа в метаноле в присут. CH_3ONa или карбонилов металлов; выход выше 95%.

Д. может быть синтезирован также взаимод. хлораля с диметиламином, синильной к-ты с метанолом или диметиламином в присут. воды и $TiCl_4$, карбонилированием триметиламина над карбонилами Ni или Co, восстановит. аминированием CO_2 диметиламином на комплексах переходных металлов.

Содержание влаги в Д. определяют по Фишеру.

Д.– биполярный апротонный р-ритель, применяемый в произ-ве синтетич. волокон, пленок, лакокрасочных материалов, искусств. кожи, полиимидов и т. п., для выделения ацетиленовых и диеновых углеводородов из газов пиролиза нефтяных фракций, для экстракции ароматич. углеводородов, селективной очистки минер. смазочных масел, для растворения красителей при крашении бумаги, вискозы, древесины, кожи, пластиков, шерсти, как реакц. среда, обладающая каталитич. св-вами, при галогенировании, гидрохлорировании, гидроцианировании непредельных соед., дегидратации, дегидрогалогенировании, формилировании, электросинтезе по Кольбе и др., в фармацевтич. пром-сти для очистки кристаллизацией сульфата дигидрострептомицина, ацетата гидрокортизона и др.

Д. пожароопасен: т. вспл. 58 °С, т. самовоспл. 410 °С, КПВ 2,2–16,0%. Раздражает слизистые оболочки глаз; $ЛД_{50}$ 4,2 г/кг (мыши, перорально); ПДК 10 мг/м³

Лит.: Якушкин М. И., Котов В. И., в кн.: Справочник нефтехимика, под ред. С. К. Огородникова, т. 2, Л., 1978, с. 295–97; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 11, 1980, p. 263–68. *М. И. Якушкин.*

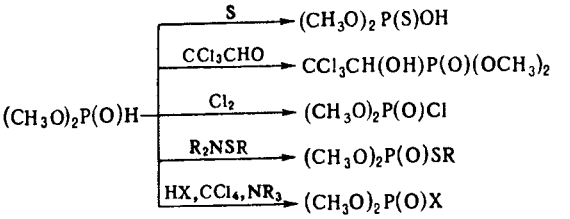
ДИМЕТИЛФОСФИТ (диметиловый эфир фосфористой к-ты), мол. м. 110. Существует в виде двух таутомеров (равновесие сдвинуто влево): $(CH_3O)_2P(O)H \rightleftarrows (CH_3O)_2POH$. Д.– бесцв. жидкость (из-за присутствия примесей обладает обычно неприятным запахом); т. кип. 56–58 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1944; n_D^{20} 1,4036; хорошо раств. в орг. р-рителях и воде. В спектре ЯМР ^{31}P хим. сдвиг относительно 85%-ной H_3PO_4 составляет 11 м. д., константа спин-спинового взаимод. ядер P и H – 695 гц; полоса поглощения в ИК спектре для связи P—H – 2427 $см^{-1}$.

При хранении Д. медленно разлагается. При 250 °С превращается в пирофосфонат:

$$2(CH_3O)_2P(O)H \rightarrow 2CH_3P(O)(OCH_3)OH \xrightarrow[-CH_3OCH_3]{}$$

$$\rightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OH)-O-\overset{\overset{O}{\|}}{P}(OH)CH_3$$

Осн. р-ции, в к-рые вступает Д., представлены ниже:



X = OR, SR, NR_2 (R – орг. радикал)

Д. получают взаимод. PCl_3 с CH_3OH (выход 90%) или барботированием O_2 через смесь фосфора с CH_3OH (выход 75%). Применяют его для синтеза инсектицидов, напр. хлорофоса и дихлофоса. *Г. И. Дрозд.*

ДИМЕТИЛФТАЛАТ (диметиловый эфир *о*-фталевой к-ты) $C_6H_4(COOCH_3)_2$, мол. м. 194,19; бесцв. жидкость; т. пл. 0–2 °С, т. кип. 282,0 °С; d_4^{20} 1,1905; n_D^{20} 1,5125; η 16,3 мПа·с (20 °С); давление пара при 150 °С 1,67 кПа; μ 8,73·10⁻³⁰ Кл·м (20 °С); ε 8,5 (24 °С). Раств. в этаноле, бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе; р-римость в воде 0,5% (25 °С). Обладает хим. св-вами, характерными для *эфиров сложных* ароматич. к-т. Получают этерификацией фталевого ангидрида метанолом в присут. кислого катализатора, напр. H_2SO_4, при 100–120 °С. Реакц. смесь нейтрализуют водными р-рами гидроксидов или карбонатов щелочных металлов, отмывают водой и перегоняют в вакууме. Д. пластификатор эфиров целлюлозы, виниловых полимеров, каучуков; компонент репеллентов. Малотоксичен; ПДК 0,3 мг/м³.

Лит. см. при ст. *Дибутилфталат.* *Л. М. Болотина.*

ДИМЕТИЛХЛОРФОСФИН (хлорангидрид диметилфосфинистой к-ты) $(CH_3)_2PCl$, мол. м. 96,5; бесцв. жидкость с резким неприятным запахом; т. кип. 77–79 °С; d_4^{20} 1,262; n_D^{20} 1,542. Д.– типичный представитель *галогенфосфинов*. С окислителями, водой и др. соед., содержащими подвижный атом водорода, реагирует бурно, иногда со взрывом. Его получают: восстановлением $(CH_3)_2PCl_2 \cdot AlCl_4$ с помощью металлов (напр., Mg, Al); взаимод. CH_3Cl с красным фосфором в присут. солей Cu при 300 °С в проточном реакторе; по схеме:

$$PCl_3 \xrightarrow{2HNR_2} R_2NPCl_2 \xrightarrow{CH_3MgHal} R_2NP(CH_3)_2 \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2PCl$$

Д.– промежут. продукт в орг. синтезах.

Лит.: Miller R., Bradley J., Hamilton L., «J. Amer. Chem. Soc.», 1956, v 78, p. 5299 5303; Grayson M., «Pure and Applied Chemistry», 1964, v. 9, № 2, p. 193 204 *Г И Дрозд*

N,N-ДИМЕТИЛЭТАНОЛАМИ́Н [2-(диметиламино)этанол] $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$, мол м 89,14, бесцв маслянистая гигроскопичная жидкость, т пл $-59\,^{\circ}C$, т кип $135\,^{\circ}C$, d_{25}^{25} 0,89, n_D^{20} 1,4297, η 3 мПа с (25 °С), смешивается с водой, хорошо раств в спирте, эфире, образует азеотроп с водой (75% H_2O, т кип 98–99 °С)

Обладает всеми хим св-вами *аминоспиртов* Однако для Д более характерны р-ции с участием спиртовой ОН-группы, как амин он образует соли с разл к-тами

Д – промежут продукт при биосинтезе холина в живом организме

В пром-сти Д получают взаимод этиленоксида с избытком диметиламина, выделяют ректификацией В лаб условиях синтезируют восстановит метилированием этаноламина формальдегидом (80–120 °С, 6 МПа, кат – Ni) или алкилированием диметиламина этиленхлоргидрином (80–140 °С, 1–3 МПа)

Д – ингибитор коррозии, отвердитель эпоксидных смол, стабилизатор карбамидных смол, замасливатель ацетатных волокон, сырье в произ-ве ионообменных и алкидных смол, эмульгаторов, красителей, текстильно-вспомогат и биологически активных (напр, холин) в-в, аминоакрилатов $(CH_3)_2NCH_2CH_2OCOC(R)=CH_2$ (мономеров), лек ср-в (напр, димедрол, пентокаин), комплексообразователей, напр пентаметилдиэтилентриамина

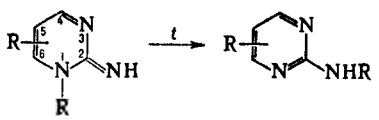
$$(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2N(CH_3)_2$$

Т всп 38 °С, т самовоспл 225 °С, КПВ 8,6–17% Раздражает кожу и слизистые оболочки, ПДК 5 мг/м^3

Лит Малиновский М С Окиси олефинов и их производные, М, 1961 Kirk Othmer encyclopedia 3 ed N Y 1978–80, v 2 p 279, 454, 697 v 6 p 23 v 9 p 436 553–54 v 10 p 510 v 11 p 708 991

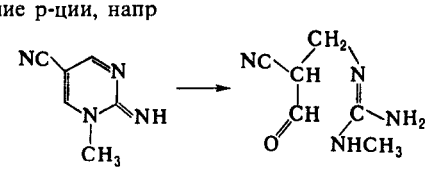
Т А Макарова

ДИМРОТА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация 1-замещенных 1,2-дигидро-2-иминопиримидинов под действием водных р-ров щелочей (обычно NaOH или NH_4OH) в 2-замещенные аминопиримидины (амидиновая перегруппировка)

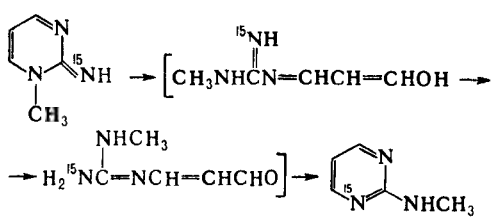


R = Alk, Ar, CH_2COOR'', R′ = Alk, Hal, NO_2 и др

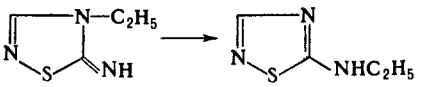
В неводных средах процесс осуществляется значительно медленнее Электроноакцепторные заместители R и R′ ускоряют перегруппировку, их влияние растет в ряду $CH_3 < C_2H_5 < C_4H_9 < C_7H_{13} < CH_2{=}CHCH_2 < CH_2C_6H_5 < CH_2C_6H_4NO_2$ В случае R′ = CN наблюдается аномальное течение р-ции, напр



Механизм Д п включает обмен местами атомов N в положении 1 и иминной группе



Перегруппировку, подобную Д п, претерпевают также нек-рые др гетероароматич соед, содержащие в положении 2 иминогруппу, напр



Перегруппировка открыта О Димротом в 1909

Лит Brown D J, Mechanisms of molecular migrations v 1 N Y 1968 p 209–45

В Н Кирин

ДИНАМИКА ЭЛЕМЕНТА́РНОГО А́КТА хим реакции, изучает превращение отдельной молекулы или комплекса взаимодействующих молекул из заданного начального квантового состояния *i* в определенное конечное состояние *f* (от англ *initial* и *final* соотв) Для процессов в газовой фазе элементарные акты – гл обр столкновения молекул, сопровождающиеся передачей энергии, мономолекулярными превращениями или бимолекулярными р-циями, в конденсир средах (жидкостях и твердых телах) элементарные акты взаимод частиц рассматриваются с учетом взаимод системы с окружающей средой Теоретич исследование элементарных актов основано на изучении методами классич или квантовой механики особенностей движения (динамики) электронов и атомных ядер, составляющих систему частиц, к-рые участвуют в элементарном акте (одна молекула в случае мономолекулярных превращений, две – при бимолекулярных р-циях, три – при тримолекулярных)

Основные понятия и экспериментальные методы. Осн параметр, рассматриваемый в Д э а, вероятность перехода P_{if}, к-рая характеризует увеличение заселенности квантового состояния *f* продуктов в результате уменьшения заселенности состояния *i* реагентов в единицу времени Необходимость введения такого параметра (вместо константы скорости процесса – хим р-ции или неупругого соударения частиц) обусловлена тем, что Д э а изучает мол превращения на микроскопич уровне и не рассматривает превращения всех частиц в единице объема, т е полные концентрации реагирующих в-в В условиях, когда задание одного начального квантового состояния частицы (атома, молекулы) и определение одного конечного ее состояния невозможно по к-л причинам (напр, в связи с недостаточной разрешающей способностью эксперим методики), Д э а изучает превращение из группы состояний, задаваемой средним квантовым числом $\bar{i}$ с разбросом значений $\Delta\bar{i}$, в др группу, заданную соотв величинами $\bar{f}$ и $\Delta\bar{f}$

Особенности движения электронов и ядер молекул, взаимодействующих при соударениях, определяются в осн энергией относит движения молекул, их ориентацией в пространстве и внутр состоянием, задаваемым набором квантовых чисел (см *Столкновений теория*) Соответственно и эксперим исследования Д э а основаны на использовании методов, к-рые позволяют оптимальным образом «приготовлять» реагенты и регистрировать продукты В частности, *молекулярных пучков метод* обеспечивает заданную относит энергию молекул реагентов, отклоняющие внеш поля позволяют создавать предпочтит ориентацию молекул относительно заданного направления (напр, вектора скорости), лазерное возбуждение – задавать определенное колебат и вращат состояния молекул Для анализа состояний продуктов используется измерение дифференциальных сечений р-ций с дополнит определением распределения частиц по скоростям, лазерно-индуцированная флуоресценция позволяет определять конечные колебат и вращат состояния (см *Люминесценция*), используют также *хемилюминесценцию* в видимой и ИК областях спектра Эксперим результаты обычно формулируют в виде набора величин (напр, т наз детальных или поуровневых сечений), к-рые непосредственно связаны с вероятностями переходов P_{if}

Процессы в газовой фазе. Д э а изучает столкновения молекул без учета послед процессов (вторичных столкновений и др) и внутримолекулярные изменения в изолир молекуле Обычно в качестве исходных данных, к-рыми оперирует теория, берут вычисленные методами квантовой химии или построенные эмпирически *поверхности потенциальной энергии* Это позволяет устранить все сложные аспек-

ты теории, связанные с учетом перестройки электронной конфигурации частиц, и свести задачу к изучению движения атомных ядер. Если выполняются условия *адиабатического приближения*, ядра (и связанные с ними окружающие их электронные оболочки) движутся под влиянием действующих между ними сил, к-рые определяются видом пов-сти потенц. энергии. Это движение описывается законами квантовой механики, но иногда возможно ограничиться законами классич. механики. Если условия адиабатич. приближения не выполняются, следует учитывать переходы между разл. пов-стями потенц. энергии. Вероятности таких переходов вычисляются только в рамках квантовомех. теории.

В случае мономолекулярного процесса Д. э. а. изучает в осн. закономерности перераспределения энергии изолир. молекулы по степеням свободы. Практически важный аспект этого исследования – выяснение возможностей специфичности (т. е. направленности) мономолекулярного превращения при том или ином способе передачи заданной энергии реагирующей молекуле. Напр., если молекула возбуждается по одной из связей (в результате хим. активации или поглощения фотона), представляет интерес определить вероятность р-ций с участием др. связей. Одна из важных кинетич. характеристик, к-рая м. б. определена методами Д. э. а., – микроскопич. константа скорости (см. *Мономолекулярные реакции*).

Задачи Д. э. а. бимолекулярных р-ций – выяснение того, какова роль энергии разл. степеней свободы молекул реагентов в преодолении потенц. барьера, разделяющего исходное и конечное состояния (см. *Энергия активации*), а также вычисление ф-ции распределения выделяющейся при р-ции энергии по степеням свободы частиц продуктов. Решение этих задач обеспечивает возможность стимулирования данной р-ции, напр. посредством предварит. возбуждения определенного рода колебаний в молекулах реагента лазерным излучением. Удается установить предпочтительную форму выделяющейся при р-ции энергии (поступат., колебат. или вращательную), что позволяет использовать тот или иной процесс для вторичного преобразования энергии (напр., для преобразования энергии хим. р-ции в энергию когерентного излучения лазера, см. *Лазеры химические*). Величины, к-рые характеризуют кинетику бимолекулярных процессов – неупругих столкновений или р-ций обмена, замещения, отрыва и т. п., – это детальные сечения р-ции или микроскопич. константы скорости (см. *Бимолекулярные реакции*).

В ряде случаев полное динамич. описание элементарного акта взаимод. частиц в газовой фазе допускает заметное упрощение. Обычно это связано либо со спецификой динамич. поведения, проявляющейся в хаотич. характере движения системы, либо со спец. заданием начальных условий для системы, участвующей в элементарном акте. В первом случае возможен статистич. подход к описанию элементарного акта, для чего вполне достаточно весьма общей информации о св-вах системы (напр., знания плотности энергетич. состояний). Во втором случае, если начальные состояния частиц отвечают распределению Максвелла – Больцмана, расчет нек-рых кинетич. характеристик процесса м. б. проведен в рамках *активированного комплекса теории*.

Процессы в конденсированных средах. Д. э. а. изучает эволюцию рассматриваемой системы частиц в условиях ее непрерывного взаимод. с окружением. Поскольку исследование динамич. ур-ний системы и окружения слишком сложно и даже не точно определено (что есть окружение?), теоретич. описание таких процессов требует отказа от детерминированной картины механики. Чисто динамич. ур-ния заменяют стохастическими, в к-рых движение системы частиц (атомов, молекул) по пов-стям потенц. энергии дополняется учетом взаимод. системы с окружением, к-рое носит случайный (стохастический) характер из-за участия в нем большого числа частиц окружения. Мат. способ описания такого взаимод. – ф-ция корреляции случайной силы, действующей на систему со стороны окружения. Ф-ции м. б. независимо рассчитаны, напр., методами *молекулярной динамики*, использующими компьютерную симуляцию поведения большого числа частиц, или иногда определены экспериментально. В основе совр. теоретич. подхода лежит т. наз. обобщенное ур-ние Лаижевена, к-рое учитывает случайное действие окружения на выделенную систему частиц и обратную р-цию системы на окружение. При нек-рых упрощающих предположениях относительно взаимод. частиц внутри системы и взаимод. системы с окружением оказывается возможным построение целой иерархии приближений, к-рые формулируются в виде упрощающих ур-ний. К ним относятся ур-ние Фоккера – Планка (справедливо при условии, когда время «рассасывания» флуктуаций в среде намного меньше характерных времен движения в системе), ур-ние Смолуховского (справедливо при том же предположении и при дополнит. условии установления почти равновесного распределения по скоростям частиц системы), диффузионное ур-ние Фика (справедливо при тех же предположениях и дополнит. условии своб. диффузии реагентов).

Химические реакции в сильных внешних полях – электрич., магн. и световых – сравнительно новое направление Д. э. а. В этих случаях наряду с взаимод. частиц между собой и с окружением приходится рассматривать их взаимод. с полями. Последние изменяют вероятности переходов; в частности, могут открываться новые пути превращений, к-рые в отсутствие полей запрещены. Возникает принципиальная возможность направленного влияния на элементарный акт воздействием внеш. излучения. Примером могут служить т. наз. радиационные столкновения, когда при сближении реагентов поглощается фотон, система переходит в новое электроиное состояние, обладающее повышенной (и, возможно, направленной) реакц. способностью. Др. пример – влияние магн. полей на спиновые состояния частиц реагентов, от к-рых в решающей степени зависит эффективность элементарного акта (см. *Магнитно-спиновые эффекты*).

Лит.: Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Химические процессы в газах, М., 1981; Теоретические проблемы химической физики, М., 1982. *Е. Е. Никитин.*

ДИНАМИ́ТЫ (франц. dynamite, от греч. dýnamis – сила), смесевые бризантные ВВ, содержащие нитроглицерин или др. жидкие нитроэфиры в кол-ве более 15%. Сначала (1867, А. Нобель) были созданы гурдинамиты – смеси нитроглицерина и порошкообразного инертного наполнителя с развитой пов-стью (кизельгур, тальк, MgO и др.). В таких Д. нитроглицерин недостаточно прочно связан с наполнителем и поэтому при эксплуатации в условиях повыш. влажности легко вытесняется водой. Значительно более устойчивы желатиндинамиты (1875, А. Нобель), основой к-рых служит динамитный желатин – коллоидный р-р нитрата целлюлозы (коллоксилин, коллоидиновый хлопок) в нитроглицерине. В состав желатиндинамитов могут входить окислители (нитраты Na, K, Ca, аммония), горючие добавки (древесная мука, мука зерновых культур и др.), пластификаторы (моно- и динитротолуол), стабилизаторы (Na_2CO_3 или др. основания). В спец. предохранительные сорта Д., предназначенные для использования в шахтах, содержащих горючие газы или пыли, дополнительно вводятся пламегасители (чаще всего NaCl). Простейший по хим. составу и вместе с тем наиб. мощный желатиндинамит – гремучий студень – р-р коллоксилина (7–8%) в нитроглицерине.

Мощность Д., их плотность, пластичность, устойчивость к действию воды возрастают с увеличением содержания нитроглицерина, одновременно повышается чувствительность Д. к мех. воздействиям и действию пламени. Стабильность Д. во миогом зависит также и от разновидности используемой нитроцеллюлозы, ее р-римости в нитроэфирах.

Недостаток Д. на основе нитроглицерина – высокая т-ра затвердевания (12,5 °С). Затвердевшие Д. становятся еще более чувствительными к мех. воздействиям и, следовательно, более опасными в обращении. Для снижения т-ры затвердевания в состав Д. вводили др. нитроэфиры (напр., диэтиленгликольдинитрат, этиленгликольдинитрат), образующие с нитроглицерином эвтектики с низкой т-рой плавления, или полностью заменяли нитроглицерин на нитраты

с более низкой температурой плавления, напр на этиленгликольдинитрат Такие Д наз труднозамерзающими

В кон 19–нач 20 вв Д использовались почти во всех видах взрывных работ (напр , для взрывания горных пород в подземных выработках и под водой) Их применяли в виде патронов (диаметр 2,0–3,6 см, длина 10–20 см) в гильзах из пергаментной бумаги В США, Канаде и нек-рых др странах по экономич причинам и из-за опасности в обращении Д практически не производят, в СССР Д не выпускают с 60-х гг Для взрывных работ используют более безопасные в обращении бризантные ВВ – акваниты, *аммониты* и детониты (аммиачно-селитренные ВВ, сенсибилизированные труднозамерзающей смесью нитроэфиров)

Лит Дубнов Л В , Бахаревич Н С , Романов А И , Промышленные взрывчатые вещества, 2 изд М 1982 *Л В Дубнов*

ДИНАМИ́ЧЕСКАЯ СТЕРЕОХИ́МИЯ, раздел стереохимии, изучающий влияние пространств строения молекул на скорости и направление р-ций, в к-рых они участвуют Осн характеристикой пространств протекания р-ции является ее стереоселективность (или стереоспецифичность), определяемая стереоэлектронными требованиями, участием соседних групп и стерич требованиями

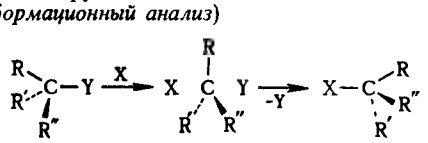
Если исходные соед и (или) продукты р-ции могут существовать в двух или нескольких стереоизомерных формах, часто наблюдается преимуществ образование одного из возможных продуктов Такое предпочтение одного пути р ции наз стереоселективностью (СС) Она определяется как отношение разности кол-в образующихся изомеров А и Б к их сумме, СС = (А – Б)/(А + Б) Протекание р-ции исключительно по одному пространств пути из нескольких возможных наз стереоспецифичностью, т е стереоспецифичной является полностью стереоселективная реакция

Р-ции стереоизомеров обычно протекают по неидентичным направлениям, приводящим к продуктам разного хим или пространств строения Наиб сложный случай – р-ции быстро взаимопревращающихся конформеров, к-рые подчиняются *Кертина – Гаммета принципу*

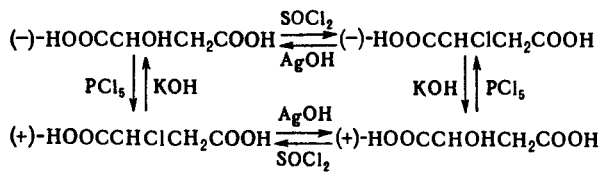
При участии в р-ции двух центров образование и разрыв связей возможны с одной стороны к -л мол фрагмента (супраповерхностно, с сохранением или обращением конфигурации обоих центров) или с разных сторон (антараповерхностно, с сохранением конфигурации одного реакц центра и инверсией другого) Направление р-ции определяется наиб энергетич выгодностью и принципом наименьшего движения – миним изменений положений атомов и исходной электронной конфигурации, включая сохранение орбитальной симметрии (см *Вудворда – Хофмана правила*)

Стереоэлектронные требования. Заключается в необходимости определенной пространств ориентации орбиталей образующихся и разрывающихся в ходе р-ции связей Одно из осн требований расположение атомов, участвующих в элементарном акте р-ции, в одной плоскости (копланарность) или на одной прямой (коллинеарность) При этом обеспечивается благоприятствующее р ции макс или миним перекрывание участвующих во взаимод орбиталей Эти общие правила проявляются в стереохимии р-ций разного типа

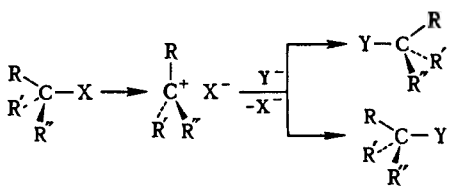
При бимолекулярном нуклеоф замещении у насыщенного атома С атака реагентом происходит со стороны грани тетраэдра, противоположной уходящей группе Переходное состояние тригоиальная бипирамида с радикалами R, R , R′, находящимися в экваториальной плоскости, заместитель X и уходящая группа Y занимают апикальные положения (см *Конформационный анализ*)



При этом рвущаяся и завязывающаяся связи коллинеарны Происходит обращение конфигурации центр атома [правило S_N2-замещения Инголда (Ингольда)] Обычно оно носит назв вальденовского обращения по имени П Вальдена, к-рый обнаружил в 1898 изменение знака оптич вращения яблочной и хлорянтарной к-т, являющееся следствием обращения конфигурации в одной из последовательно проводимых р-ций

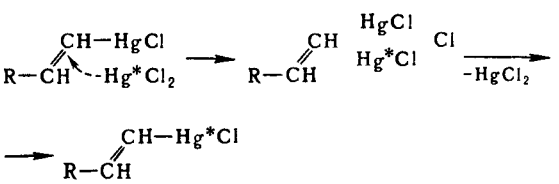


Мономолекулярное нуклеоф замещение проходит через плоский интермедиат – карбкатион $RR'R''C^+$ Обычно возможна нестереоселективная атака с обеих сторон с рацемизацией (правило S_N1-замещения Инголда) Если же в образовавшейся ионной паре уходящая группа затрудняет доступ к катионному центру со стороны разорвавшейся связи, наблюдается частичная инверсия конфигурации, причем степень рацемизации зависит от времени жизни карбкатиона в данных условиях.

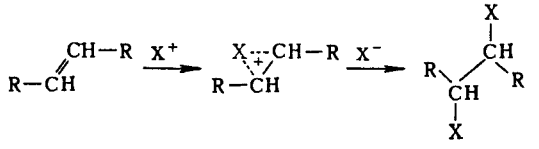


Сохранение конфигурации возможно при связывании реакц центра со стороны, противоположной уходящей группе При замещении по внутримолекулярному механизму S_Ni конфигурация сохраняется вследствие образования циклич интермедиата, напр

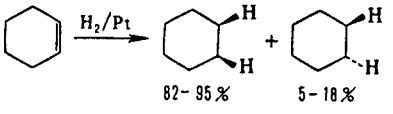
Бимолекулярное электроф замещение у насыщенного атома С идет через пентакоординированные интермедиаты разл структуры В случае ртутьорг соед конфигурация сохраняется, но в ряду кремний- и оловоорг соед наблюдается частичная инверсия конфигурации Для мономолекулярного электроф и радикального замещения характерна рацемизация Электроф и радикальное замещение у алкенового атома С протекает с сохранением конфигурации двойной связи (Несмеянова – Борисова правило), вероятно, через циклич переходное состояние Напр , изотопный обмен атома Hg идет по схеме (звездочкой обозначен меченый атом)



Присоединение электрофилов к кратным связям протекает антараповерхностно с промежут образованием π-комплекса, в к-ром доступ к атомам С открыт только со стороны, противоположной направлению первоначальной атаки, так что образуются продукты *транс*-присоединения

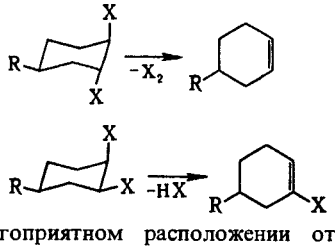


Также реагирует тройная связь в р-циях с Br_2, HBr или при восстановлении. Каталитич. восстаиовление *цис*-стереоселективно:



Супраповерхностное *цис*-присоединение происходит при гидроксилировании олефинов под действием перманганата, при гидроборировании; оно включает циклич. иитермедиат или имеет многоступенчатый механизм.

При 1,2-элиминировании действует правило копланарности четырех центров: в бимолекулярной р-ции отщепляются группы, расположенные антиперипланарно, что для циклич. соед. соответствует диаксиальной конформации (правило *E*2-отщепления). Поэтому для разных конформеров характерны разл. р-ции элиминирования, напр.:



При иеблагоприятном расположении отщепляющихся фрагментов молекула должна предварительно претерпеть коиформац. переход. Элиминирование в этиленовом ряду с образованием тройиой связи подчиняется тому же правилу. Мономолекулярное элиминирование идет через карбкатион, и стереохим. иаправлениость р-ции зависит от его времеии жизни. *цис*-Отщепление через циклич. переходное состояние осуществляется, напр., при расщеплении ацетатов, ксантогеиатов, аминоксидов.

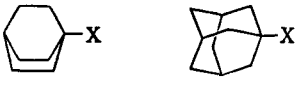
Стереоэлектронные требования, в первую очередь сохранение орбитальной симметрии, играют определяющую роль в пространств. направленности перициклич. р-ций. Циклоприсоединение и обратная р-ция циклоэлиминирования могут протекать супра- или антараповерхиостно (соотв. *цис*- и *транс*-присоединение). Диеновый синтез за редкими исключениями стереоспецифичен и дает продукты *цис*-присоединения.

Участие соседних групп. Проявляется, напр., в содействии сохранению конфигурации в р-ции нуклеоф. замещения при наличии в субстрате групп B нуклеоф. характера (OR, SR, NR_2, O^-, OCOR, Hal, Ph), фиксирующих карбкатионный центр и находящихся в вицинальном положении к нему. Эффект этих групп заключается в образовании виутр. комплекса, так что в переходном состояиии экраниpoваиа та сторона карбкатиоиного центра, которая противоположна направлению движения уходящей (замещаемой) группы, и для атаки реагентом открыта только одна сторона:

Фактически на первой стадии происходит «внутреияя» р-ция S_N2, и в целом процесс включает две взаимокомпенсирующиеся инверсии конфигурации. При этом может резко увеличиваться скорость р-ции; напр., гидролиз β-хлорэтилсульфидов $RSCH_2CH_2Cl$ идет в 10^4 раз быстрее гидролиза аналогичных хлорэтиловых эфиров благодаря образованию эписульфониевого иона. Такое участие носит назв. анхимерного эффекта (анхимерного содействия), или синартетич. ускорения.

Стерические (пространственные) требования. Заключаются в необходимости определенного своб. пространства для подхода реагента, перемещения фрагментов молекулы и удаления уходящей группы при образовании переходного состояния или интермедиата. Стерич. препятствия, создаваемые группами, расположениыми вблизи реакц. центров, зависят только от объема, но не от электронной природы групп и количественно описываются их стерич. константами (см. *Корреляционные соотношения*). Стерич. требования влияют на образование переходного состояния или интермедиата, необходимого с точки зрения стереоэлектронных требований. Если в нем энергия стерич. препятствия выше, чем в исходном состоянии, наблюдается замедление р-ции, и наоборот. Напр., при мономолекулярном замещении у насыщенного атома С радикалы в плоском интермедиате $RR'R''C^+$ более удалены друг от друга, чем в тетраэдрич. исходном и конечном соединениях. Поэтому возрастание их объема в большей мере увеличивает пространств. затруднення в исходном состоянии, чем в карбкатионе, что приводит к понижению энергии активации р-ции. Напротив, в пентакоординированном переходном состоянии р-ции S_N2 имеет место более сильное стерич. взаимод., чем в тетраэдрич. молекулах, и чем больше стерич. требования радикалов, тем выше относит. энергия переходного состояиия, тем труднее оио образуется и тем медленнее протекает р-ция.

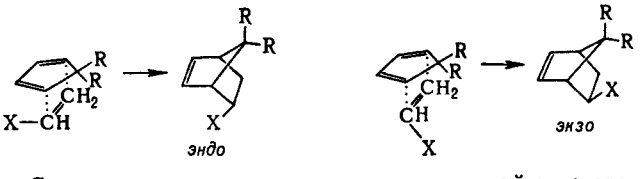
Кроме того, стерич. требования проявляются в экранировании реакц. центра, т. е. в создании пространств. препятствий для подхода к нему реагента. Напр., бициклич. соед. с заместителями в голове моста, такие как бициклооктаны (ф-ла I) и адамантаны (II), не вступают в р-ции типа



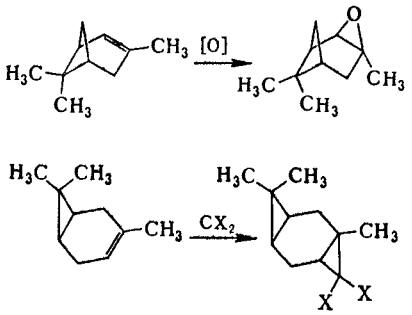
I II

S_N2 вследствие невозможности подхода нуклеофила к узловому атому С с «тыльной» стороны, закрытой бициклич. системой. Стерич. требования определяют и затрудненность мономолекулярной р-ции, т. к. интермедиат с плоским карбкатионным центром в голове моста чрезвычайно энергетически невыгоден.

При наличии нескольких стереоизомерных путей р-ции стереоселективность может возникнуть в результате несимметричного окружения двух- или многоцентрового реагирующего фрагмента, если к.-л. группы создают стерич. препятствия для подхода реагента в одном из направлений. Напр., в переходном состоянии диенового синтеза возможна *эндо*- или *экзо*-ориентация заместителя X в несимметричном диенофиле по отношению к диеновой системе:

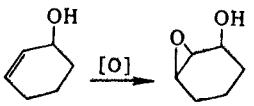


Стереоселективность этих и аналогичных р-ций определяется как электронными взаимод. орбиталей диена и заместителя X, так и различием стерич. условий в двух переходных состояниях. При R = Cl *экзо*-ориентация невозможна из-за сильного сближения групп R и X. Стерич. препятствия обусловливают атаку двойной связи в бициклоалкенах с более доступной стороны, напр. в диеновом синтезе, эпоксидировании, присоединении карбенов и др.:



В производных циклогексанола экранирование *цис*-аксиальными атомами Н приводит к тому, что аксиальный гидроксил ацилируется медленнее экваториального По этой же причине затруднены р-ции S_N2 при экваториальной уходящей группе

Присоединение со стороны заместителя (*син*-присоединение), наблюдающееся для ряда циклоалкенов с полярными группами, б ч обусловлено образованием промежут комплексов, в частности, в р-циях эпоксидирования



Изучение Д с необходимо при исследовании механизмов мн хим р ций, а также позволяет находить оптимальные пути *стереоселективного синтеза* См также *Рацематы*

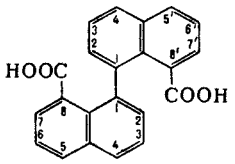
Лит Соколов В И, Введение в теоретическую стереохимию, М, 1979, Ногради М Стереохимия, пер с англ, М 1984, Потапов В М Стереохимия 2 изд, М 1988 *А Н Верещагин*

ДИНАМО́НЫ, смесевые бризантные ВВ, содержащие окислитель (NH_4NO_3) и невзрывчатое горючее (торф, древесная мука, нефтепродукты, порошки металлов) Взрывчатое превращение Д протекает в две стадии иа первой идет разложение окислителя, на второй – окисление горючего Суммарный тепловой эффект взрыва складывается из теплоты разложения селитры и теплоты сгорания горючего (обычно составляет 3500–4000 кДж/кг) Взрывчатые св-ва и детонац характеристики Д зависят от размера частиц компонентов и степени однородности массы Д гигроскопичны, в условиях хранения в зависимости от т-ры занимают разл объем, что связано с полиморфными переходами NH_4NO_3 (см *Аммония нитрат*) Изготовляют Д в виде порошков или гранул Порошкообразные Д наиб гигроскопичны, склонны к слеживанию, восприимчивы к первичным средствам инициирования Гранулированные Д обычно содержат в своем составе жидкое горючее, причем детонац характеристики и стабильность таких Д зависят от впитывающей способности гранул селитры по отношению к жидкому горючему Для увеличения впитывающей способности гранулированные Д обычно изготовляют из пористой гранулир селитры или из селитры, содержащей ПАВ Среди гранулир Д различают гранулиты (заводского изготовления) и игданиты (местного изготовления) Гранулиты содержат в качестве жидкого горючего нефтяные масла (неводоустойчивые граиулиты) или легкоплавкие парафины, нанесенные в расплавленном состоянии на гранулы (водоустойчивые граиулиты) Игданиты в качестве горючего содержат дизельное топливо, они не водоустойчивы Гранулир Д обладают пониж детонац способностью, хорошей сыпучестью, малой слеживаемостью, низкой чувствительностью к мех воздействиям

Д применяют при взрывных работах на поверхности и под землей

Лит Дубнов Л В Бахаревич Н С Романов А И, Промышленные взрывчатые вещества 2 изд М 1982 *Л В Дубнов*

1,1-ДИНАФТИЛ-8,8′-ДИКАРБО́НОВАЯ КИСЛОТА (динакислота), мол м 342,35, бесцв кристаллы, т пл 306–307 °С, раств в пиридине, этилацетате, плохо – в уксусной к те, воде, не раств в ацетоне, диэтиловом эфире, хлороформе, динатриевая и диаммониевая соли хорошо раств в воде Для (+)- и (–)-форм $[\alpha]_D^{20}$ соотв +198,1° и –185,5° (1%-ный р-р в пиридине) Оптически активные формы превращаются в рацемат в пиридине при 100 °С или под действием р-ра NaOH при 90 °С



Динатриевая соль Д при взаимод с диметилсульфатом превращается в диметиловый эфир (т пл 156 °С) Д и ее диметиловый или диэтиловый эфиры циклизуются в конц H_2SO_4 при 60 °С в антантрои

В пром-сти Д получают 1) диазотированием 1,8 аминонафтойной к-ты с послед разложением 8-диазо-1 нафтойной к-ты в водно-аммиачном р-ре при 20 °С (кат – Cu_2O) или в H_2SO_4 при 70–80 °С (кат – CuCl), выход 90%, 2) из этилового эфира 8-хлор-1-нафтойной к-ты при 250 290 °С (кат – медный порошок и I_2) с послед омылением эфирной группы действием NaOH

Д и ее дихлор- и дибромпроизводные – промежут продукты в произ-ве кубовых красителей См также *Полициклические кубовые красители*

Ниж КПВ 10,4 г/м^3 Раздражает верх дыхат пути

Н Б Карпова

м-ДИНИТРОБЕНЗОЛ (1,3-динитробензол) $C_6H_4(NO_2)_2$, мол м 168,12, бесцв кристаллы, существующие в двух нестабильных модификациях (обе имеют т пл 75 °С) и одной стабильной Для последней т пл 91 °С, т кип 302,8 °С/770 мм рт ст, 167 °С/14 мм рт ст, d_4^{20} 1,567, C_p^0 179,3 кДж/(моль К), $\Delta H^0_{субл}$ 81,38 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 60,75 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 20,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ –2909,95 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –27,2 кДж/моль, μ 12,6 10^{-30} Кл м при 20 °С Плохо раств в воде (в 100 г – 0,052 г при 20 °С и 0,317 г при 100 °С), этаноле, хорошо – в бензоле, толуоле, хлороформе, этилацетате

Для *м*-Д, как и для большинства полинитроароматич соед, характерно образование окрашенных аддуктов с осиованиями, напр алкоголятами (комплексы Джексона – Майзенхаймера), аминами, щелочными р-рами кетонов (комплексы Яновского), циаиид- и азид-ионами На многих из этих р-ций основаиы спектрофотометрич методы количеств анализа *м*-Д По хим св-вам *м*-Д отличается от *орто*- и *пара*-изомеров, к-рые при взаимод с водным р-ром NaOH (20 °С) образуют соотв *о*- и *п*-нитрофеиолы, а *м*-Д (при кипячении) – 3,3′-динитроазоксибензол При р-ции с Na_2SO_3 у *о*- и *п*-изомеров при 20 °С одна NO_2-группа замещается на сульфогруппу, а *м* Д реагирует только при повыш т-ре (на этом различии осиована очистка *м*-Д от примесей *о*- и *п* изомеров) При хлорировании (200–230 °С) *орто*-изомер превращается в *о*-дихлорбензол, *пара*-изомер – в *п*-хлорнитробензол, а *м*-Д – в смесь продуктов замещения одной и двух NO_2-групп на хлор Электрохим восстановление *м*-Д в зависимости от материала катода и характера среды приводит к 2,4-диаминофенолу, *м*-фенилендиамину, *м*-иитроанилину или смеси 3,3-динитроазоксибеизола и *м*-нитрофенилгидроксиламина

В пром-сти *м*-Д получают нитрованием бензола сначала до нитробензола, к к-рому затем медленно прибавляют смесь концентрир HNO_3 и H_2SO_4, постепенно повышая т ру до 75–80 °С и выдерживая при 90 °С в течение 2 ч, после чего разбавляют водой для осаждения смеси изомеров Содержание *мета*- *орто*- и *пара*-изомеров в смеси соотв 90–91, 8–9 и 1–2% Сырой *м*-Д выделяют с помощью Na_2SO_3 (см выше), затем сушат в расплаве при 110–120 °С. Лаб способ синтеза нитрованием нитробензола смесью HNO_3 (плотн 1,5 г/см^3) и конц H_2SO_4 с послед перекристаллизацией из спирта

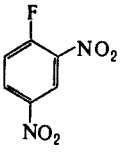
м-Д. определяют полярографически. Цветные р-ции: при смешении *м*-Д. с динитротиофеном в присут. следов КОН появляется красное окрашивание, при добавлении к щелочному р-ру *м*-Д. сахара – фиолетовое.

Используется *м*-Д. для получения *м*-нитроанилина и *м*-фенилендиамина – важных промежут. продуктов в синтезе красителей, а также как компонент нитроцеллюлозных порохов.

м-Д. впитывается через кожу. Он превращает гемоглобин в метгемоглобин (сильнее, чем нитробензол), поражает печень (вплоть до острой желчной атрофии). Т. всп. 580 °С. ПДК 1 мг/м^3.

Лит Орлова Е Ю , Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, 2 изд , Л , 1973 *В И Ерашко*

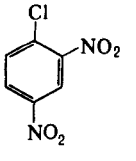
2,4-ДИНИТРОФТОРБЕНЗО́Л, мол. м. 186,10; желтоватые кристаллы; т. пл. 27 °С, т. кип. 127–129 °С/2 мм рт. ст.; раств. в орг. р-рителях. При действии нуклеоф. соед. иа Д. замещается атом F (р-ция идет легче, чем замещение Cl в 2,4-динитрохлорбензоле), напр.: $(O_2N)_2C_6H_3F + CH_3SNa \rightarrow (O_2N)_2C_6H_3SCH_3$.



Получают Д. нагреванием 2,4-динитрохлорбензола с KF. Применяют как реагенг в анализе пептидов. Раздражает кожу, обладает аллергенным и мутагенным действием, $ЛД_{50}$ > 100 мг/кг (мыши, подкожно).

Е М Рохлин

2,4-ДИНИТРОХЛОРБЕНЗО́Л, мол. м. 202,57, желтые кристаллы, существующие в стабильной (α) и двух лабильных (β и γ) модификациях, т. пл. 53,4 °С (α), 43 °С (β), 27 °С (γ), т. кип. 315 °С/762 мм рт. ст., 158–160 °С/1 мм рт. ст ; d_4^t 1,697 (α, 22 °С), 1,680 (β, 20 °С); $n_D^{99,2}$ 1,5582 (α), 1,5859 (β); $\Delta H^0_{пл}$ 20,2 кДж/моль; μ $10,9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м при 20 °С. Не раств. в воде, плохо раств. в холодном этаноле, хорошо – в горячем этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле, толуоле, этилацетате, ацетоне, CS_2.



Атом хлора легко замещается на OH, OR, SR, NH_2, NHR, NR_2, I и др. С водными р-рами щелочей 2,4-Д. образует 2,4-динитрофеноляты, со спиртовыми р-рами щелочей – эфиры 2,4-динитрофенола, с водным р-ром NH_3 – 2,4-динитроанилин. Нитрование смесью HNO_3 и H_2SO_4 при 130 °С приводит к 2,4,6-тринитрохлорбензолу, восстановление под действием эквимоляриого кол-ва $SnCl_2$ в HCl – к 2-хлор-5-нитроанилину (с иебольшой примесью 4-хлор-4-нитроанилина), при избытке $SnCl_2$ – к 2,4-диаминохлорбензолу. При электрохим. восстановлении в нейтральном р-ре образуется дихлординитроазоксибензол

В пром-сти 2,4-Д получают двустадийным нитрованием хлорбензола смесью концентрир. к-т HNO_3 и H_2SO_4 в аппаратах непрерывного действия (т-ра первой стадии 50 °С, второй 65 °С). Реакц. смесь разбавляют 0,5%-ным р-ром соды, выделившийся 2,4-Д. промывают водой и сушат. Лаб. способ аналогичен.

2,4-Д. определяют в воздухе по сиреневой окраске (переходящей при стоянии в оранжевую), образующейся под действием KOH.

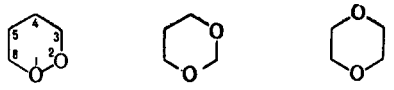
Применяется 2,4-Д. гл. обр в произ-ве азокрасителей, а также фунгицидов (напр., 2,4-динитророданбензола) и ВВ (тетрила, гексила, гексанитродифенила, пикриновой к-ты и др.).

Т. всп. 194 °С, верх. КПВ 22%. Сильио раздражает кожу и слизистые оболочки, всасывается через кожу. Вызывает дерматиты, экзему, отеки, сыпь; ПДК 1 мг/м^3.

Лит. Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 15, N Y, 1981, p 925 *В.И Ерашко*

ДИОКСАЗИ́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, см. *Оксазиновые красители.*

ДИОКСА́НЫ, мол. м. 88,12. Существуют 1,2-Д. (ф-ла I), 1,3-Д (II) и 1,4-Д. (III). Бесцв. жидкости (см. табл.), смешивающиеся с водой и большинством орг. р-рителей. 1,2-Д – типичный пироксид, при гидрировании образует 1,4-бутандиол, при кислотном или щелочном гидролизе – 4-гидроксимасляный альдегид. Синтез: действие H_2O_2 на *бис*-метилсульфонат 1,4-бутандиола.



I II III

СВОЙСТВА ДИОКСАНОВ

Изомер	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С	d_4^{20}	n_D^{20}
1,2-Д.	—	116–117	1,0009	1,4262
1,3-Д	– 42	104,9–105,1	1,03422	1,41652
1,4-Д	11,3	101,32	1,03361	1,42241

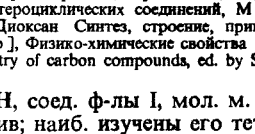
1,3-Д. существует в конформации «кресла». По хим. св-вам – типичный циклич. ацеталь. Синтез: взаимод. CHO с 1,3-пропандиолом. 1,3-Д. вводят в состав клеев (повышает эластичность клеевых соединений), красок (препятствует образоваиию пленки при хранении). Известно много производных 1,3-Д. – полупродуктов и промежут. соед. в орг. синтезе.

1,4-Д. (диэтилендиоксид) существует преим. в конформации «кресла». Чрезвычайио гигроскопичен; μ $1,63 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; η 0,00131 Па·с (20 °С); ур-ние зависимости давления пара от т-ры: $\lg p = 7,8642–1866,7/T$; $t_{крит}$ 314 °С, $p_{крит}$ 5,2 МПа, $d_{крит}$ 0,370 г/см^3; C_p^0 94,39 Дж/(моль·К) (26,84 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 12,46 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 35,58 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ – 2363,92 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 353,55 кДж/моль; S^0_{298} 195,27 Дж/моль·К; ε 2,209 (25 °С). Образует азеотропные смеси с водой (82% 1,4-Д., т. кип. 88 °С), 1-пропанолом (45%, т. кип. 95 °С) и уксусной к-той (20%, т. кип. 119 °С). По хим. св-вам во многом подобен алифатич. простым эфирам: устойчив к действию слабых окислителей, разб. к-т и щелочей, Na, NH_3. Р-ции с сильными к-тами и окислителями идут с раскрытием цикла: при взаимод. с HBr образуется β,β′-дибромдиэтиловый эфир и этиленгликоль, с HBrO – 1,2-дибромэтан, при кипячении с H_2SO_4 – ацетальдегид и этиленгликоль. Термич. разложение осуществляется в осн. с выделением CO, C_2H_6 и H_2. При взаимод. с Cl_2 образуется смесь хлорированных производных, с SO_2Cl_2 в присут. бензоилпероксида – исключительно 2,3-дихлор-1,4-диоксан. Дает устойчивые комплексы, напр. с Br_2, SO_3, H_3PO_4, используемые соотв. в качестве бромирующего, сульфирующего и фосфорилирующего агентов.

Получают 1,4-Д. перегонкой этиленгликоля с H_2SO_4, димеризацией этилеиоксида или взаимод. β,β′-дихлордиэтилового эфира с NaOH. 1,4-Д. – р-ритель для жиров, восков, масел, красителей, эфиров, целлюлозы, солей Li и др.; стабилизатор хлорсодержащих р-рителей; текстильно-вспомогат. в-во. Для 1,4-Д. т. самовоспл. 300 °С, т. всп. 5 °С, КПВ 1,97–22,25%; ПДК 10 мг/м^3. При коитакте с воздухом в 1,4-Д. накапливаются взрывчатые пероксиды. Они м. б. восстановлены добавлением $SnCl_2$ или $FeSO_4$.

Лит Органические растворители, пер с англ , М , 1958, с 345–47, Иванский В И., Химия гетероциклических соединений, М , 1978, с. 358–67, Домбровский А В , 1,4-Диоксан Синтез, строение, применение, К , 1984, Рахманкулов Д Л [и др], Физико-химические свойства 1,3-диоксанов, ч I 2, М , 1980–84, Rodd's chemistry of carbon compounds, ed. by S Coffey, 2 ed., v 4, pt H, Amst , 1978, p 375–426 *К Ю Чернюк*

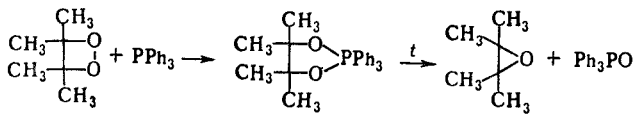
1,2-ДИОКСЕТА́Н, соед. ф-лы I, мол. м. 60,03. Незамещенный Д. неустойчив; наиб. изучены его тетраалкилпроизводные, а также 1,2-диоксетаноны и 1,2-диоксетаидион (ф-лы соотв. II и III).



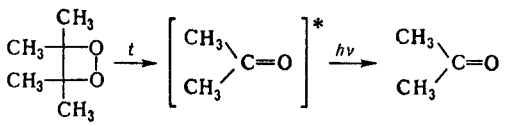
I II III

Большинство производных Д. – кристаллы, стабильные при комнатной т-ре. Раств. в хлороформе, беизоле, нитро-

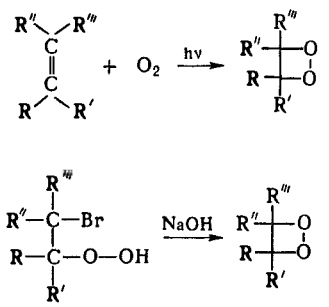
метане. По хим. св-вам – типичные пероксиды (см. *Пероксидные соединения органические*). Под действием $LiAlH_4$ тетраалкилпроизводные Д. восстанавливаются в 1,2-диолы, что используют для их аналит. определения. При р-ции с PPh_3 превращаются в циклич. фосфораны, разлагающиеся при нагр. в эпоксиды, напр.:



Производные Д. легко подвергаются разложению. Термолиз их р-ров в орг. р-рителях сопровождается хемилюминесценцией в результате дезактивации образующихся возбужденных молекул кетонов (обозначены звездочкой), находящихся в триплетном состоянии, напр.:



Тетраалкилпроизводные Д. получают фотоокислением олефинов или циклизацией α-бромгидропероксидов, напр.:



Соед. II получают циклизацией α-пергидроксикислот RR′C(OOH)COOH в присут. дициклогексилкарбодиимида. Соед. II образуются также в процессе биосинтеза в светляках, некоторых морских организмах и растениях. Их распад вызывает биолюминесценцию («холодное свечение»).

Соед. III получают действием конц. H_2O_2 на оксалилхлорид в присут. оснований (в чистом виде не выделено).

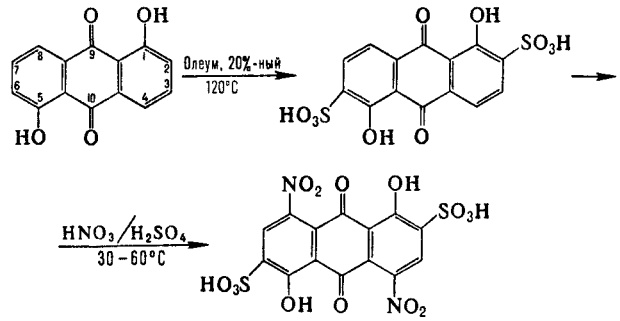
Д. и его производные – промежут. продукты окисления мн. непредельных соед. биол. природы.

Лит Антоновский В Л, Бузланова М М, Аналитическая химия органических пероксидных соединений, М, 1978, Васильев Р Ф, в сб Химия органических пероксидов, Волгоград, 1982, с 75–91, Adam W, «Adwances in Heterocyclic Chemistry», 1977, v 21, p 437–81, Horn A [a o], «Molecular Photochemistry», 1978 79, v 9, № 1, p 1–34.

В Л Антоновский

ДИОКСИАНТРАХИНО́НЫ (дигидроксиантрахиноны), мол. м. 240,2. Наиб. практическое значение имеют 1,2-Д. (*ализарин*) и 1,4-Д. (*хинизарин*), а также 1,5- и 1,8-Д. (см. табл.).

Д. плохо раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире, раств. в конц. H_2SO_4, р-рах щелочей с углублением окраски. Подобно фенолам и нафтолам, ацилируются и алкилируются по гидроксигруппам, причем β-гидроксигруппы реагируют легче, чем α-гидроксигруппы. Электроф. замещение в антрахиноновое ядро происходит в *орто-* и *пара*-положения к гидроксигруппам. При сульфировании 1,5- и 1,8-Д и дальнейшем нитровании нитрующей смесью образуются соотв. 1,5-дигидрокси-4,8-динитроантрахинон-2,6- и 1,8-дигидрокси-4,5-динитроантрахинон-2,7-дисульфокислоты промежут. продукты для получения синих дисперсных красителей, напр.:



При хлорировании SO_2Cl_2 в нитробензоле 1,5- и 1,8-Д. образуют 1,5-дигидрокси-4,8-дихлор- и 1,8-дигидрокси-4,5-дихлорантрахиноны. Восстановление Д. в зависимости от условий приводит к дигидроксиантронам или дигидроксиантрацеиам. При щелочном плавлении нек-рых Д. в присут. окислителей образуются тригидроксиантрахиноны. Напр., 1,5-Д. взаимод. с NaOH и $NaNO_3$ при 180 °С в автоклаве, превращаясь в 1,2,5-тригидроксиантрахинон, а 1,6-Д. в тех же условиях – в 1,2,6-тригидроксиантрахинон.

СВОЙСТВА ДИГИДРОКСИАНТРАХИНОНОВ

Положение групп ОН в ядре антрахинона	Тривиальное название	Цвет кристаллов	Т пл, °С
1,2	Ализарин	Красный	289
1,3	Ксантопурпурин, пурпуроксантин	Желтый	268–270
1,4	Хинизарин	Красный	202
1,5	Антрарубин	Желтый	280
1,8	Хризазин	Оранжевый	193
1,6		Желтый	276
1,7		Желтый	291–293
2,3	Гистазарин	Оранжевый	> 260
2,6	Антрафлавиновая к-та, антрафлавин	Желтый	> 330
2,7	Изоантрафлавин	Желтый	> 350 (возг)

В пром-сти 1,5- и 1,8-Д. получают: взаимод. соответствующих дисульфокислот антрахинона с CaO в присут. $MgCl_2$ в водном р-ре при 210–230 °С и 2 МПа в течение 10–12 ч; кипячением соответствующих диметоксиантрахинонов в смеси уксусной и серной к-т; щелочной (KOH) обработкой соответствующих динитроантрахинонов при 105 °С в тетраметиленсульфоне. 2,3-Д. синтезируют циклизацией 2-(3,4-дигидроксибензоил)бензойной к-ты в конц. H_2SO_4 при 95 °С, 2,6- и 2,7-Д. – щелочным плавлением соответствующих дисульфокислот антрахинона, 1,6- и 1,7-Д. – щелочным плавлением 1-гидрокси-6- и 1-гидрокси-7-сульфокислот антрахинона.

Нек-рые замещенные 1,8-дигидроксиантрахинона используются как лек. ср-ва, аналит. реагенты (напр., 1,8-дигидрокси-3-гидроксиметилантрахинон и 1,8-дигидрокси-4,5-динитроантрахинон – цветные реагенты соотв. на Cu^{2+} и In), 2,6- и 2,7-Д. – катализаторы окисления в пастах кубовых красителей.

Лит Горелик М В, Химия антрахинонов и их производных, М, 1983

С И Попов

ДИОКСИБЕНЗО́ЛЫ (дигидроксибензолы) $C_6H_4(OH)_2$, кристаллы; хорошо раств. в орг. р-рителях. Об *орто*-изомере см. *Пирокатехин*, о *мета*-изомере – *Резорцин*, о *пара*-изомере – *Гидрохинон*.

ДИОКСИГЕНИ́ЛЬНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, соли, молекулы к-рых содержат катион диоксигенила O_2^+. Длина связи О—О (0,1123 нм) в катионе меньше, чем в молекуле O_2 (0,1207 нм); он содержит один неспаренный электрон, поэтому все Д. с. парамагнитны. Термич. устойчивость Д. с. зависит от природы аниона. Наиб. стабильны $O_2^+MF_6^-$ (где M – Pt, Ru, Rh), разлагающиеся выше 200 °С, наименее $O_2^+BF_4^-$, $O_2^+PF_6^-$ и $O_2^+GeF_5^-$, распад к-рых на фторид, O_2 и F_2 идет уже при комнатной т-ре. Соединения Pt, Ru и Rh в

парах обратимо диссоциируют на O_2 и MF_6 и могут возгоняться без изменения состава. Распад $O_2^+BF_4^-$ включает обратимую стадию $O_2^+BF_4^- \rightleftarrows O_2F + BF_3$. Остальные Д. с. разлагаются необратимо.

Наиб. изученные Д. с. – гексафтороплатинат диоксигенила $O_2^+PtF_6^-$ (оранжево-красиые кристаллы с кубич. решеткой; т. пл. 219 °С с разл.; плотн. 4,48 г/см^3); гексафторантимонат $O_2^+SbF_6^-$ (бесцв. кристаллы с кубич. решеткой; плотн. 3,59 г/см^3); гексафторорутенат $O_2^+RuF_6^-$ (красно-оранжевые кристаллы с кубич. решеткой); гексафторородиат $O_2^+RhF_6^-$ (темно-красные кристаллы с ромбич. решеткой).

Д. с. – сильные окислители и фторирующие агенты. С орг. соед. реагируют со взрывом или воспламенением. С метанолом $O_2^+SbF_6^-$ при 25 °С дает CHF_3, SbF_5, $HSbF_6$ и O_2, с SO_2 – SO_2F_2 и O_2, с CO – COF_2, O_2 и SbF_5. Гексафторо-платинат диоксигенила фторирует при 25 °С SeF_4 до SeF_6, BrF_3 до BrF_5. Нек-рые Д. с. связывают Xe при комнатной т-ре, напр.: $Xe + 2O_2^+SbF_6^- \rightarrow XeF^+Sb_2F_{11}^- + 2O_2$. Молекулы с потенциалом ионизации более низким, чем у кислорода (12,08 эВ), вытесняют O_2 из Д. с., напр. при действии NO или NO_2 на $O_2^+SbF_6^-$ образуются соотв. $NO^+SbF_6^-$ или $NO_2^+SbF_6^-$. При разложении в вакууме $O_2^+AuF_6^-$ удалось впервые выделить AuF_5. Все Д. с. очень гигроскопичны, при гидролизе выделяют O_2 с примесью O_3.

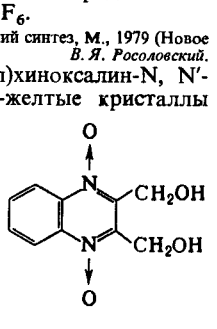
Д. с. металлов м. б. получены: взаимод. MF_6 (M – Pt, Ru и Rh) с O_2; р-цией O_2F_2 с фторидами металлов; при УФ облучении жидкой смеси O_2, F_2 и фторида металла; взаимод. порошкообразного металла со смесью O_2 с F_2 в автоклаве при 300–500 °С в течение 10–90 ч. По последнему способу получают, напр., $(O_2^+)_2Ti_7F_{30}^-$ и $O_2^+Mn_2F_9^-$, используя вместо порошка металла оксиды TiO_2 и MnO_2. Применяют Д. с. для синтеза др. труднодоступных солей, напр. содержащих катион гексафторбензола:

$$C_6F_6 + O_2^+(CrF_4Sb_2F_{11})^- \rightarrow C_6F_6^+(CrF_4Sb_2F_{11})^- + O_2$$

Они м. б. использованы также для связывания радиоактивных изотопов Xe, напр., р-цией с $O_2^+SbF_6$.

Лит.: Росолонский В. Я., Тонкий неорганический синтез, М., 1979 (Новое в жизни, науке, технике, сер. Химия, № 2). *В. Я. Росолонский.*

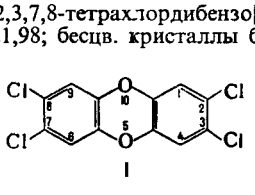
ДИОКСИДИН [2,3-*бис*-(гидроксиметил)хиноксалин-N, N′-диоксид], мол. м. 222,20; зеленовато-желтые кристаллы горького вкуса; т. пл. 169–172 °С; мало раств. в воде (при 18–20 °С до 1%, при 37 °С до 3%), этаноле, хлороформе. Получают гидролизом хиноксидина [2,3-*бис*-(ацетоксиметил)хиноксалин-N,N′-диоксида] в присут. метанола и каталитич. кол-ва KOH. Д. – бактерицидный препарат. Применяется для лечения различных (гл. обр. тяжелых) форм гнойной бактериальной инфекции и раневой газовой инфекции. Нарушает синтез ДНК в микробной клетке; действует на штаммы бактерий, устойчивые к др. антибактериальным в-вам.



Лит.: Падейская Е. Н., «Хим.-фармацевт. ж.», 1977, т. 11, № 8, с. 139–46. *Е. Н. Падейская.*

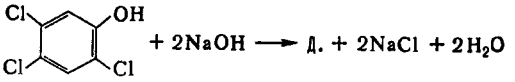
1,2-ДИОКСИ́МЫ, см. *Оксимы*.

«ДИОКСИ́Н» (2,3,7,8-тетрахлордибензо[*b,e*]-1,4-диоксин, ф-ла I), мол. м. 321,98; бесцв. кристаллы без запаха; т. пл.



I

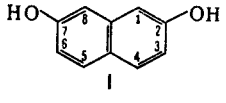
320–325 °С (не разлагается до 750 °С); р-римость в воде ок. 0,001%, в ацетоне 0,2%, в ароматич. углеводородах до 15%. Химически инертен, период разложения в почве на 50% от 6 мес до 1 года. Образуется как побочный продукт при синтезе 2,4,5-трихлорфенола – полупродукта для получения гербицидов 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной к-ты и ее эфиров:



Источниками загрязнения окружающей среды «Д.» и др. хлорир. производными дибензо[*b,e*]-1,4-диоксина являются также побочные продукты целлюлозно-бумажной пром-сти, отходы металлургич. пром-сти, выхлопные газы двигателей внутр. сгорания и др.

«Д.» – высокотоксичное в-во, обладающее разносторонней физиол. активностью: раздражает кожу (миним. доза 0,0003 мг/кг), поражает печень, обладает тератогенным, мутагенным, канцерогенным действием. Способен накапливаться в организме. $ЛД_{50}$ 0,07 мг/кг (обезьяны-самцы, перорально). Обезвреживание «Д.» основано на его дехлорировании (напр., при обработке нафтолятом натрия в ТГФ в течение 30 мин – на 99,5%). *В. И. Емельянов.*

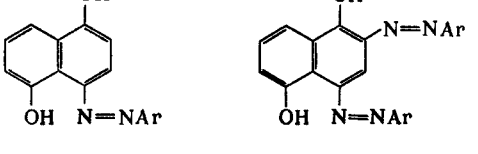
ДИОКСИНАФТАЛИ́НЫ (дигидроксинафталины) $C_{10}H_6(OH)_2$, мол. м. 160,16; бесцв. кристаллы (см. табл.); плохо раств. в холодной воде, напр. р-римость при 20 °С в 100 г H_2O 1,3-, 1,5- и 2,7-Д. (ф-ла I) – 1,8, 0,016 и 0,108 г (14 °С) соотв.; хорошо раств. в спиртах, диэтиловом эфире, водных р-рах щелочей (щелочные р-ры на воздухе быстро темнеют из-за образования продуктов окисления).



I

Д. обладают всеми хим. св-вами, характерными для *фенолов*. Легко образуют с $(CH_3CO)_2O$ или CH_3COCl устойчивые, с четкими т-рами плавления ацетильные производные, с помощью к-рых их идентифицируют. С диметилсульфатом дают диметиловые эфиры. Легко окисляются. Так, 1,2- и 1,4-Д. окисляются $FeCl_3$ или PbO_2 в эфире или бензоле до 1,2- и 1,4-нафтохинонов соотв., воздухом в водно-спиртовой среде в присут. NaOH или KOH – до 2-гидрокси-1,4-нафтохинона. 1,8-Д. воздухом в аналогичных условиях окисляется до 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (юглона), 2,6-Д. действием PbO_2 в среде бензола – в 2,6-нафтохинон (*амфи*-нафтохинон). При нагр. с $(NH_4)_2SO_3$ или водным р-ром NH_3 под давлением OH-группы замещаются на NH_2, причем замещение происходит легче в β-положение, чем в α-положение: при 120–150 °С образуются аминогидроксинафталины, при 200–240 °С – диаминонафталины (р-ция Бухерера). Д. карбоксилируются действием CO_2 под давлением при 140–250 °С в присут. щелочей (р-ция Кольбе–Шмитта). 1,4-Д. конденсируется с малеиновым ангидридом при 220 °С (кат. – $AlCl_3$, NaCl) в хинизарин.

Д. сочетаются с солями диазония с образованием азокрасителей, напр. из 1,5-Д. получают 4-азо- и 2,4-дисазокрасители:



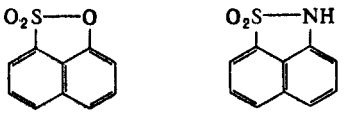
СВОЙСТВА ДИГИДРОКСИНАФТАЛИНОВ И ИХ ДИАЦЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Положение групп OH в ядре нафталина	Т. пл., °С	Окислит.-восстановит. потенциал *E*, В (водно-этанольный р-р, 25 °С)	Т. пл. диацетильного производного, °С
1,2	109–110	0,576	109,5
1,3	122–123	0,822	52–54
1,4*	204,5–205	0,484	128–130
1,5	260	0,731	163
1,6	137–138	–	73
1,7	181,5	–	107,5
1,8	144	0,758	155
2,3	163,5–164	0,880	104
2,6	222	0,758	175
2,7	194	1,075	130,5

* d_4^{20} 1,35. $K_1 = 3{,}35 \cdot 10^{-10}$. $K_2 = 9{,}60 \cdot 10^{-12}$ (20 °С).

74 ДИОКСОЛАНЫ

В пром-сти 1,5-, 1,6-, 2,6- и 2,7-Д. получают щелочным гидролизом соответствующих иафталиндисульфокислот конц. р-ром NaOH при 220–320 °С, 1,3- и 1,7-Д.–из 1-иафтол-3-сульфокислоты и 2-нафтол-8-сульфокислоты соотв.; 2,3-Д.–из 2-нафтол-3,6-дисульфокислоты с послед. десульфированием 2,3-дигидроксииафталин-6-сульфокислоты 30%-ной H_2SO_4 при 150–200 °С; 1,8-Д.–из 1,8-нафтсультона (ф-ла II) или 1,8-нафтсультама (III):



II

III

1,2- и 1,4-Д. синтезируют восстановлением соответствующих нафтохинонов.

Цветные р-ции: при взаимод. с р-ром $FeCl_3$ 1,6-Д. дает медно-красный осадок, 1,8-Д.–темно-зеленую окраску, 2,3-Д.–темно-синюю.

1,5-Д. (азурол)–азосоставляющая в произ-ве азокрасителей, напр. из него получают *о*-оксиазокрасители, образующие на шерсти после хромирования прочные черные окраски (диамант черный П и др.); азурол применяют также для синтеза 1,5-нафтилендиизоцианата. 1,3-, 1,7-, 1,6-, 1,8-Д.–компоненты цветных фотоматериалов. 2,3-Д.–азосоставляющая в диазотипии, а также реагент для экстракционно-спектрофотометрич. определения Fe(III), Mo, Ti, V. Нитрозопроизводные 1,5-, 1,6-, 2,7-Д., в молекулах к-рых группа NO находится в *орто*-положении к OH-группе, образуют лаки с солями Cr(III) и Fe(III), устойчивые к действию света, р-ров к-т и щелочей. 1,6-Д.–промежут. продукт в произ-ве фотопроявителей.

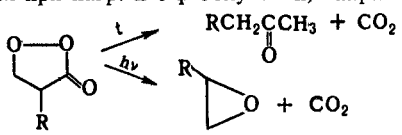
Лит.: Доналдсон Н., Химия и технология соединений иафталинового ряда, пер. с англ., М., 1963, с. 366–77. *Н. Б. Карпова.*

ДИОКСОЛА́НЫ, мол. м. 74,05. Существуют в виде двух изомеров–1,2- (ф-ла I) и 1,3-Д. (ф-ла II)

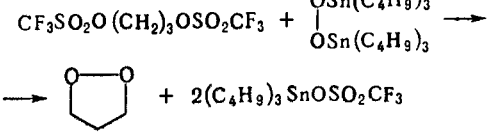
I

II

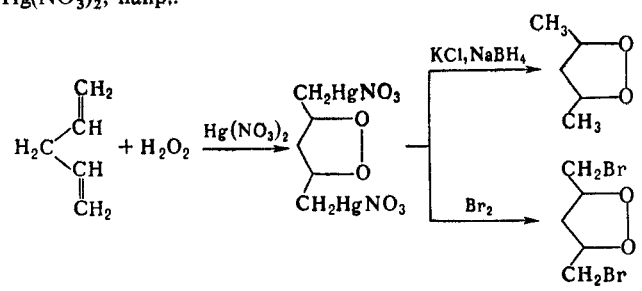
1,2-Д. устойчив только до 35 °С. Его замещенные легко разлагаются при нагр. и Уф облучении, напр.:



1,2-Д. получают по р-ции:

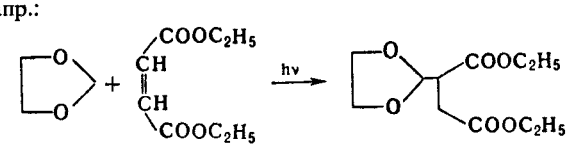


Замещенные 1,2-Д. синтезируют взаимод. озонидов с алкенами, пероксидов щелочных металлов–с 1,3-ди(мезилокси)алканами, H_2O_2–с 1,4-пентадиеном в присут. $Hg(NO_3)_2$, напр.:

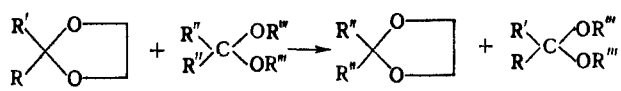


Соед., содержащие структуру 1,2-Д.,–промежут. продукты в биосинтезе *эндо*-пероксидов простагландиов.

1,3-Д.–бесцв. жидкость; т. пл. –95 °С, т. кип. 74 °С; d_4^{20} 1,0595; n_D^{20} 1,4002; $\Delta H^0_{обр}$ –4264,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ –1703,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 34,5 кДж/моль; хорошо смешивается с водой. Обесцвечивает бромную воду. Легко подвергается кислотному гидролизу до формальдегида и этиленгликоля; устойчив к действию р-ров щелочей. При хлорировании образует смесь 2- и 4-производных, при бромировании–2-бромэтилформиат, при иодировании–комплекс с иодом. Нагревание 1,3-Д. с CH_2O в присут. H_2SO_4 приводит к 1,3,5-триоксиметилену, в присут. BF_3–к $HOCH_2CH_2OCH_2C(O)OCH_3$. При пиролизе (470–500 °С) образуются этилен и муравьиная к-та. 1,3-Д. присоединяется по двойной связи электронодефицитных олефинов, напр.:

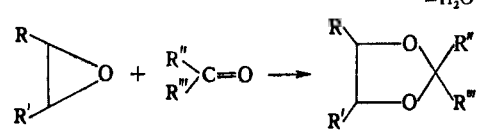


Замещенные 1,3-Д. легко взаимод. с ацеталями или кеталями, напр.:



1,3-Д. и его замещенные легко полимеризуются и сополимеризуются с разл. ненасыщенными соед.; р-ции протекают с раскрытием цикла.

1,3-Д. и его производные получают конденсацией этиленгликоля с CH_2O в присут. кислотных кат. или с ацетиленом в присут. BF_3, HgO или CF_3COOH, а также взаимод. карбонильных соед. с производными этиленоксида в присут. $SnCl_4$, $(C_2H_5)_4NBr$, иапр.: $HOCH_2CH_2OH + CH_2O \longrightarrow$ 1,3-Д. $\xrightarrow{-H_2O}$



1,3-Д.–экстрагент для масел, жиров и восков, низкокипящий р-ритель для красок и эфиров целлюлозы, стабилизатор галогеноводородов.

Лит.: Гетероциклические соединения, пер. с англ., под ред. Р. Эльдерфилда, т. 5, М., 1961, с. 7; Salomon M. F., Salomon R. G., «J. Amer. Chem. Soc.», 1979, v. 101, № 15, p. 4290–99. *В. В. Микульшина.*

ДИОКТИЛФТАЛА́Т (диоктиловый эфир *о*-фталевой к-ты) $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$, мол. м. 390,56; бесцв. жидкость; т. заст. –54 °С, т. кип. 229 °С/4,5 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,978; n_D^{20} 1,486; η 40 мПа·с (20 °С); давление пара при 200 °С 120 Па (расчетное). Не раств. в воде, раств. в бензине, хлороформе, петролейном эфире. Обладает хим. св-вами, характерными для *эфиров сложных*. Получают этерификацией фталевого ангидрида октанолом в присут. катализаторов, напр. арилсульфокислот (130–150 °С) или тетраалкилтитанатов (160–180 °С). При использовании кислого катализатора Д. из полученной реакц. смеси выделяют так же, как *дибутилфталат*. При применении тетраалкилтитаната эфир-сырец отдувают острым перегретым паром в присут. ок. 5% H_2O и ок. 0,3% карбоната щелочного металла, после чего обрабатывают сорбентом (активированные уголь или глина) и фильтруют. Применение тетраалкилтитаната позволяет получать Д. более высокого качества, повысить его выход и значительно сократить кол-во сточных вод.

В пром-сти выпускают фталаты, представляющие собой смеси эфиров разл. спиртов (напр., C_6–C_8, C_7–C_9, C_6–C_{10}, C_8–C_{10}), осн. компонеитом к-рых является Д. Их применяют как пластификаторы виниловых полимеров, каучуков (для

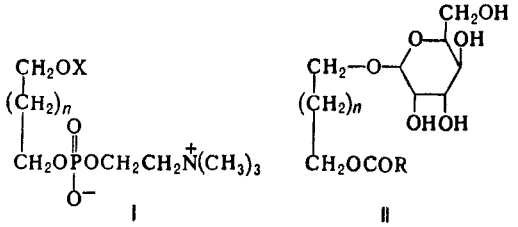
получения морозостойких резиновых изделий), эфиров целлюлозы, полистирола.

Лит.: Тиниус К., Пластификаторы, пер. с нем., М.–Л., 1964.

Л. М. Болотина.

ДИО́ЛЫ, см. *Гликоли.*

ДИО́ЛЬНЫЕ ЛИПИ́ДЫ, содержат в молекуле остаток диола общей ф-лы $HOCH_2(CH_2)_nCH_2OH$, где $n = 0–4$. Различают нейтральные Д. л. общей ф-лы $ROCH_2(CH_2)_nCH_2OR'$ (R, R'–ацил, алкил или алкенил) и сложные. Последние, также как сложные глицеролипиды (см. *Липиды*), содержат остаток замещенной или незамещенной фосфорной к-ты либо остаток углевода.



I

II

Д. л. обнаружены в тканях млекопитающих, семенах растений и микроорганизмах. Содержание их в прир. объектах составляет доли процента от глицеролипидов. При усиленной пролиферации клеток (регенерирующая печень, рак печени, созревающие семена растений) содержание Д. л. может заметно возрастать. При раковом перерождении клеток печени мышей в ней активируется биосинтез диольных плазмалогенов (ф-ла I, X = CH=CHR), а в созревающих семенах кукурузы – биосинтез диольных галактолипидов (II).

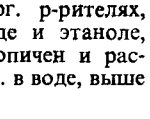
Диольные фосфолипиды обладают разнообразной физиол. активностью: они повышают проницаемость биол. и искусств. мембран, вызывают гемолиз эритроцитов, влияют на иммунные р-ции. Диольные фосфатидилхолины (I, X = COR) – конкурентные ингибиторы ацетилхолина.

Д. л. выделяют методами хроматографии из смеси липидов, полученной экстракцией из исследуемых прир. объектов. Анализ Д. л. осуществляют хромато-масс-спектрометрией интактных нейтральных липидов или моноацильных (алкильных, алкенильных) производных, образующихся после отщепления от молекулы сложных Д. л. остатка фосфорной к-ты или углевода. Синтетич. Д. л. (их получают теми же методами, что и глицеролипиды) м. б. использованы при исследовании св-в биол. и искусств. мембран.

Лит.: Вавер В. А., Ушаков А. Н., Бергельсон Л. Д., «Успехи биологич. химии», 1973, т. 14, с. 227–53.

Н. В. Проказова.

ДИПИРИДИ́ЛЫ (бипиридины, бипиридилы, пиридилпиридины), мол. м. 156,18; бесцв. кристаллы (за исключением 2,3'-Д., см. табл.). 2,2'-Д. – плоская молекула; параметры решетки: $a = 0{,}565$ им, $b = 0{,}622$ нм, $c = 1.354$ нм; $\beta = 119°20'$; $z = 2$. 4,4'-Д. – неплоская молекула с углом поворота плоскостей 37,2°; аналогичную конформацию имеют 3,3'- и 3,4'-Д.



2,2'-, 2,3'- и 2,4'-Д. хорошо раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде. 3,3'-Д. хорошо раств. в воде и этаноле, плохо – в диэтиловом эфире. 3,4'-Д. гигроскопичен и расплывается на воздухе; до 12,8 °С хорошо раств. в воде, выше

СВОЙСТВА ДИПИРИДИЛОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	μ, Кл·м
2,2'-Дипиридил	70,5–71,5	272,5	$2{,}2 \cdot 10^{-30}$
2,3'-Дипиридил*		294–295	
2,4'-Дипиридил	61,5	279	$12{,}8 \cdot 10^{-30}$
3,3'-Дипиридил	68	300–301	
3,4'-Дипиридил	61–62	295 297	$7{,}9 \cdot 10^{-30}$
4,4'-Дипиридил дигидрат	113–114 (с возг.) 73,0	304,8	$1{,}0 \cdot 10^{-30}$

* Жидкость с запахом пиридина, n_D^{20} 1,6223, d_4^{20} 1,140; т. пл. монопикрата 149,5 °С.

этой т-ры теряет р-римость. Д. – слабые основания, pK_a 4,44–4,82.

С солями металлов, S_2Cl_2, SO_3, орг. галогенидами, фенолами и аминами Д. образуют окрашеные комплексы. При восстановлении 4,4'- или 2,2'-Д. под действием $CrCl_2$ в кислой среде или Zn в нейтральной или слабокислой среде образуются окрашенные продукты – виологены, имеющие строение, сходное с хингидроном. Действие Na в спирте, Al в щелочной среде или H_2 над оксидом Pt либо скелетным Ni приводит к смеси продуктов восстановления одного или обоих гетероциклич. колец. Д. устойчивы к действию окислителей, однако с H_2O_2 в присут. CH_3COOH дают моно- или ди-N-оксиды, с $KMnO_4$ в H_2SO_4 – пиколиновую, никотиновую или изоникотиновую к-ту или их смеси. Аминирование $NaNH_2$ идет в положения 2,2' и 6,6'; сульфирование и бромирование – в положения 3,3' и 5,5' с образованием моно-, ди- или тетрапроизводных. Р-ция 2,2'-Д. с I_2 или $FeCl_3$ приводит к 2,2', 2'', 2'''-тетрапиридииу. Нитрование Д. осуществить не удается. С алкилгалогеиидами и диметилсульфатом Д. реагируют при нагр. в запаяиных ампулах с образованием моно- или дичетвертичных солей.

Смесь 4,4'- и 2,2'-Д. получают взаимод. пиридина со щелочными или щел.-зем. металлами и послед. окислением образующегося дигидро-Д. хлором или HNO_3, индивидуальный 4,4'-Д. – взаимод. пиридина с Zn-пылью в уксусиом ангидриде в присут. металлсодержащих катализаторов (Ni, Pd, Fe). Общие методы синтеза других Д.: взаимод. соответствующих галогеннпиридинов с Cu (р-ция Ульмана); диеновый синтез оксазолов с 2- или 4-виилпиридинами.

Д. – структурные фрагмеиты ряда алкалоидов, напр. анабазина, аиатобина, оренсина, гистрина.

Комплексы 2,2'-Д. и 4,4'-Д. с металлами используют в аналит. химии для фотометрич. определения иоиов Fe^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ru^{2+} и др.; ярко-красный комплекс 2,2'-Д. с Fe^{2+} – окислит.-восстановит. индикатор (потенциал перехода окраски + 1,33 В), краситель для шелка и шерсти. Производные 2,2'- и 4,4'-Д., иапр. дикват и параквat, – гербициды сплошного действия. 2,2'-Д. подавляет окислит. процессы в организме, 3,3'-Д. изменяет кровяное давление.

Лит.: Пилипенко А. Т., Фалендыш Е. Р., «Успехи химии», 1972, т. 41, в. 11, с. 2094–2127; Мельников Н. Н., Новиков Е. Г., Хаскин Б. А., Химия и биологическая активность дипиридилов и их производных, М., 1975.

П. Б. Терентьев.

ДИПО́ЛЬ-ДИПО́ЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЕ, см. *Межмолекулярные взаимодействия.*

ДИПО́ЛЬНЫЙ МОМЕ́НТ электрический, векторная величина, характеризующая асимметрию распределения положит. и отрицат. зарядов в электрически нейтральной системе. Два одинаковых по величине заряда $+q$ и $-q$ образуют электрич. диполь с Д. м. $\mu = q\,l$, где l – расстояние между зарядами. Для системы из n зарядов q_i, радиусы-векторы к-рых r_i, $\mu = \sum_{i=1}^{n} q_i r_i$. В молекулах и мол. системах центры положит. зарядов q_A совпадают с положениями атомных ядер (радиусы-векторы r_A), а электронное распределение описывается плотиостью вероятиости $\rho(r)$. В этом случае Д. м. $\mu = \sum_A q_A r_A - \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r)\,dV$. Вектор Д. м. направлен от центра тяжести отрицат. зарядов к центру тяжести положительных. В хим. литературе Д. м. молекулы иногда приписывают противоположное направление. Часто вводят представление о Д. м. отдельных хим. связей, векторная сумма к-рых дает Д. м. молекулы. При этом Д. м. связи определяют двумя положит. зарядами ядер атомов, образующих связь, и распределением отрицат. (электронного) заряда.

Д. м. хим. связи обусловлен смещением электроиного облака в сторону одного из атомов. Связь наз. полярной, если соответствующий Д. м. существенно отличается от нуля. Возможны случаи, когда отдельные связи в молекуле полярны, а суммарный Д. м. молекулы равен нулю; такие молекулы наз. неполярными (напр., молекулы CO_2 и

CCl_4). Если же Д. м. молекулы отличен от нуля, молекула наз. полярной. Напр., молекула H_2O полярна; суммирование Д. м. двух полярных связей OH также дает отличный от нуля Д. м., направленный по биссектрисе валентного угла HOH.

Порядок величины Д. м. молекулы определяется произведением заряда электрона ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл) на длину хим. связи (порядка 10^{-10} м), т. е. составляет 10^{-29} Кл·м. В справочной литературе Д. м. молекул приводят в дебаях (Д или D), по имени П. Дебая; 1 Д = $3{,}33564 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Спектроскопич. методы определения Д. м. молекул основаны на эффектах расщепления и сдвига спектральных линий в электрич. поле (эффект Штарка). Для линейных молекул и молекул типа симметричного волчка известны точные выражения, связывающие Д. м. со штарковским расщеплением линий *вращательных спектров*. Этот метод дает наиб. точные значения величины Д. м. (до 10^{-4} Д), причем экспериментально определяется не только величина, но и направление вектора Д. м. Важно, что точность определения Д. м. почти не зависит от его абс. величины. Это позволило получить весьма точные значения очень малых Д м. ряда молекул углеводородов, к-рые нельзя надежно определить др. методами. Так, Д. м. пропана равен $0{,}085 \pm \pm 0{,}001$ Д, пропилена $0{,}364 \pm 0{,}002$ Д, пропина $0{,}780 \pm \pm 0{,}001$ Д, толуола $0{,}375 \pm 0{,}01$ Д, азулена $0{,}796 \pm 0{,}01$ Д. Область применения метода микроволновой спектроскопии ограничена, однако, небольшими молекулами, не содержащими атомов тяжелых элементов. Направление вектора Д. м. молекулы м. б. определено экспериментально и по *Зеемана эффекту* второго порядка.

Др. группа методов определения Д. м. основана на измерениях диэлектрич. проницаемости ε в-ва. Этими методами измерены Д. м. молекул более 10 тыс. в-в. Переход от измеряемого значения ε газа, чистой жидкости или разбавл. р-ра, т. е. макроскопич. характеристики диэлектрика, к величине Д. м. основан на теории поляризации диэлектриков. Считается, что при наложении электрич. поля на диэлектрик его полная поляризация $\boldsymbol{P}$ (средний Д. м. единицы объема) складывается из наведенной, или индуцированной, поляризации $\boldsymbol{P}_м$ и ориентационной поляризации $\boldsymbol{P}_{ор}$ и связана с μ ур-нием Лаижевена – Дебая:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}_м + \boldsymbol{P}_{ор} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{d} = {}^4\!/_3 \pi N_A (\alpha + \mu^2/_3 kT),$$

где M – мол. масса, d – плотность, α – поляризуемость молекулы, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра. Измерения диэлектрич. проницаемости проводят в постоянном поле или при низких частотах, обеспечивающих полную ориентацию молекул по полю. При наиб. распространенном варианте метода – измерениях в разбавл. р-рах неполярных р-рителей – предполагается аддитивность поляризаций растворенного в-ва и р-рителя.

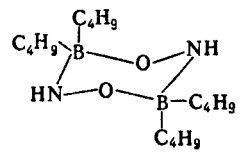
Сопоставление Д. м. полярных молекул нек-рых орг. соед., полученных разными методами, показано в таблице.

ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ МОЛЕКУЛ (В Д)

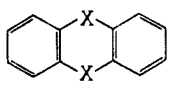
Соединение	По измерениям ε в бензоле, 25 °С	В газе	По спектральным данным (эффект Штарка)
Вода	1,83	1,84	1,85
Аммиак	1,41	1,48	1,48
Дихлорметан	1,55	1,57	1,62
Ацетон	2,83	2,85	2,90
Ацетонитрил	3,51	3,97	3,91
Бромбензол	1,57	1,64	1,66
Пиридин	2,20	2,23	2,15

Важнейшая область применения данных о Д. м. молекул – структурные исследования, установление конформации молекул, конформационного и изомерного состава в-ва, его зависимости от т-ры. Величины Д. м. молекул позволяют судить о распределении электронной плотности в молекулах и зависимости этого распределения от характера отдельных

заместителей. В общем случае структурная интерпретация Д. м. требует сравнения эксперим. величин со значениями, полученными квантовомех. расчетом либо при помощи аддитивной векторной схемы с использованием Д м. отдельных связей и атомных групп. Последние находят либо по интенсивностям колебат. полос поглощения, либо путем векторного разложения Д. м. нек-рых симметричных молекул. Расчеты с использованием векторной аддитивной схемы могут учитывать разл. проявления стереохим. нежесткости, напр. затрудненное или своб. внутр. вращение молекулы. Высокосимметричные мол. структуры, обладающие центром инверсии, двумя взаимно перпендикулярными осями вращения или осями, перпендикулярными плоскости симметрии, не должны иметь Д. м. По наличию или отсутствию Д. м. молекулы можно в отдельных случаях выбрать для нее ту или иную структуру без к.-л. теоретич. расчетов. Так, равенство нулю эксперим. Д. м. димера аминооксидибутилборана (ф-ла I) служит доказательством того, что он существует в виде устойчивой кресловидной конформации, обладающей центром инверсии. Наоборот, наличие Д. м. у тиантрена (ф-ла II, X = S) и селенантрена (II, X = Se), равных 1,57 Д и 1,41 Д соотв., исключает для них центросимметричную структуру, в частности плоскую.



I



II

Лит Минкин В И, Осипов О А, Жданов Ю А, Дипольные моменты в органической химии, Л, 1968, Осипов О А, Минкин В И, Гарновский А Д, Справочник по дипольным моментам, 3 изд, М, 1971, Exner O, Dipole moments in organic chemistry, Stuttg., 1975. *В И Минкин.*

ДИРА́КА УРАВНЕ́НИЕ, см. *Спин.*

ДИ́СКОВЫЙ ЭЛЕКТРО́Д вращающийся, особая форма твердого электрода, применяемого для электрохим. и электроаналит. исследований. На его использовании основан соответствующий метод исследования. Рабочей частью Д. э. служит диск из проводящего материала, запрессованный (или впаянный) в изолирующую оболочку. Электрод приводится во вращение вокруг своей оси при помощи электромотора. При этом жидкость, соприкасающаяся с центр. частью диска, отбрасывается к его краям, а на ее место снизу поступают новые порции (рис. 1). Вблизи электрода образуется пограничный гидродинамич. слой равномерной толщины, внутри к-рого происходит постепенное нарастание скорости движения жидкости от нуля у самой пов-сти электрода. Массоперенос в-ва в пограничном гидродинамич. слое происходит в результате конвективной диффузии, причем толщина пограничного диффузионного слоя, к-рый лежит внутри гидродинамич. слоя и в к-ром концентрация реагирующего на электроде в-ва изменяется от значения c_0 в глубине р-ра до значения c_s у пов-сти электрода, постоянна в любой точке. Это означает, что вращающийся Д. э. равнодоступен в диффузионном отношении (т. е. скорость диффузии одинакова в любой точке пов-сти диска). Если скорость р-ции на Д. э. лимитируется массопереносом, то плотность тока (в отсутствие миграции реагирующих ионов) одинакова по всей пов-сти и равна (в А/м^2):

$$i = 0{,}62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(c_0 - c_s), \qquad (1)$$

где ω – угловая скорость вращения электрода (рад/с), ν – кинематич. вязкость р-ра (м^2/с), D – коэф. диффузии реагирующего в-ва (м^2/с), n – число электронов, участвующих в р-ции, F – число Фарадея, c_0 и c_s – концентрации (моль/м^3). Точность ф-лы – 1–3%. С ростом поляризации электрода концентрация c_s падает до 0, и ток i достигает предельного диффузионного значения (i_d).

Д. э. не требует калибровки. Метод Д. э. применим для процессов, скорость к-рых лимитируется диффузией; ха-

рактерный их признак – прямая пропорциональность между i и $\omega^{1/2}$. Предел чувствительности Д. э. при аналит. определениях в режиме классич. вольтамперометрии 10^{-10} моль/м^3; в режиме «гидродинамич. вольтамперометрии» (т. е. с модуляцией ω по синусоидальному закону и синхронным детектированием переменного тока) $5\cdot10^{-11}$ моль/м^3; в режиме инверсионной вольтамперометрии – до 10^{-13} моль/м^3. С помощью метода Д. э. можно определить скорость собственно электрохим. стадии i_k. Если i_d и i_k сравнимы по величине (случай смешанной кинетики), то из ф-лы (1) следует:

$$i/i_k = 1 - i/0{,}62\,nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c_0\omega^{1/2}. \qquad (2)$$

По эксперим. зависимости i от ω определяют i_k. Метод Д. э. также позволяет измерить скорость гомог. хим. р-ций. Если, напр., р-ция протекает в две последоват. стадии: $A \xrightarrow{k_0} B$ (в объеме р-ра, медленная), $B \pm ne \rightarrow C$ (на электроде, быстрая), то, измеряя зависимость i от ω, можно определить константу скорости р-ции k_0. Д. э. широко применяется также в исследованиях коррозии металлов, гидродинамики, в аналит. химии.

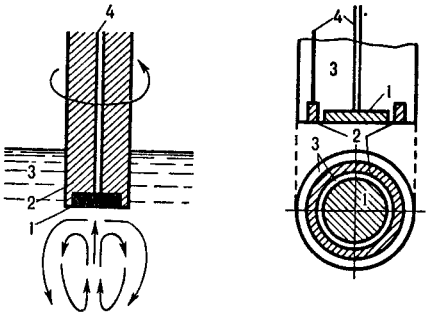


Рис. 1. Схема дискового электрода: 1 – диск; 2 – изолирующая оболочка; 3 – раствор; 4 – токоподводящая ось.

Рис. 2. Схема дискового электрода, вращающегося с кольцом: 1 – диск; 2 – кольцо; 3 – изолирующие оболочки; 4 – токопроводы.

Важнейшая разновидность Д. э. – дисковый электрод, вращающийся с кольцом. Он состоит из диска и кольца, к-рые электрически независимы друг от друга, т. к. разделены узкой изолирующей прослойкой, а механически представляют единое целое и вращаются вокруг общей оси (рис. 2). Пов-сти диска и кольца лежат в одной плоскости. При вращении продукты р-ции, образующиеся на диске, переносятся с потоком жидкости к кольцу и м. б. обнаружены на нем по электрохим. р-циям окисления или восстановления. Если продукт р-ции устойчив, то отношение тока на кольце к току на диске (т. наз. коэф. эффективности) не зависит от скорости вращения и определяется только радиусом диска и внутренним и внешним радиусами кольца. Если же продукт р-ции нестойкий (напр., исчезает в ходе р-ции с компонентами р-ра), то это отношение тем меньше, чем больше константа нестойкости и чем меньше скорость вращения электрода. Метод вращающегося Д. э. с кольцом используется для исследования механизма сложных многостадийных электродных процессов; для измерения времени жизни нестойких промежут. продуктов; для исследования процессов адсорбции.

Лит.: Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю., Вращающийся дисковый электрод, М., 1972; Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю., Развитие метода вращающегося дискового электрода, М., 1976 (Итоги науки и техники. Серия Электрохимия, т. 11); Кинетика сложных электрохимических реакций, М., 1981, гл. 2; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Электрохимия, М., 1987, с. 208–212.

Ю. В. Плесков.

ДИСЛОКА́ЦИИ, см. *Дефекты в кристаллах.*

ДИСПЕРГИ́РОВАНИЕ (от лат. dispergo – рассеиваю, рассыпаю), тонкое измельчение твердого тела или жидкости, в результате к-рого образуются дисперсные системы: порошки, суспензии, эмульсии, аэрозоли. Д. жидкости в газовой среде наз. распыливанием, в др. жидкости (не смешивающейся с первой) – эмульгированием (см. *Эмульсии*). Уд. работа, затрачиваемая на Д., зависит от когезионных характеристик (см. *Когезия*), особенностей структуры измельчаемого тела и требуемой степени его измельчения, а также поверхностной (межфазной) энергии. Введение в систему ПАВ – диспергаторов, эмульгаторов, понизителей твердости – снижает энергозатраты при Д. и повышает дисперсность измельченной фазы.

В пром-сти и лаб. практике Д. твердых тел осуществляют с помощью мельниц разл. типов: шаровых, вибрационных, планетарных, дезинтеграторных, струйных и др. (см. *Измельчение*).

Для Д. жидкостей применяют след. устройства: гомогенизаторы, в к-рых жидкая смесь продавливается под высоким давлением (до 35 МПа) через отверстия сечением ок. 10^{-4} см^2 или через узкий кольцевой зазор спец. клапана; коллоидные мельницы, в к-рых жидкость диспергируется при прохождении через конич. зазор шириной до 25 мкм между статором и ротором, вращающимся с частотой порядка $2\cdot10^4$ об/мин; смесители инжекционного типа и форсунки, работающие по принципу действия струйного насоса (см. *Насосы*); высокоскоростные мешалки турбинного, пропеллерного и др. типов (см. *Перемешивание*). Кроме того, Д. осуществляют с помощью акустич. и электрич. устройств. К акустич. устройствам относятся, напр., ультразвуковые свистки и сирены для эмульгирования, магнитострикц. преобразователи для получения суспензий, волновые концентраторы (в виде распылительной насадки) для генерирования аэрозолей (см. также *Ультразвуковые аппараты*). Действие ультразвуковых диспергаторов основано на явлении кавитации – образовании в жидкости заполненных газом каверн, или полостей; при их захлопывании возникают ударные волны, приводящие к разрушению твердых тел и эмульгированию жидкости. Работа устройств для электрич. эмульгирования или распыливания основана на сообщении жидкости, точнее пов-сти жидкой диспергируемой фазы при ее истечении через спец. сопло либо разбрызгивающее приспособление избытка электрич. зарядов. Отталкивание одноименных зарядов в поверхностном слое приводит к снижению межфазной энергии, или поверхностного натяжения (см. *Поверхностные явления*), что способствует Д.

Д. при высоких мех. нагрузках, особенно твердых тел, часто сопровождается физ. и хим. процессами, приводящими к глубоким изменениям состава, структуры и св-в этих тел (см. *Механохимия*). В случае достаточно сильного понижения уд. своб. поверхностной энергии на границе фаз благодаря воздействию ПАВ или повышению энергии теплового движения Д. может происходить самопроизвольно. Такое Д. наблюдается вблизи критич. т-ры смешения двух жидкостей, при получении смазочно-охлаждающих жидкостей из эмульсолов, при образовании водных дисперсий нек-рых гидрофильных минералов (об условиях самопроизвольного Д. подробно см. *Дисперсные системы*). В зависимости от состава и св-в диспергируемой фазы и дисперсионной среды, а также способа Д. ниж. граница размеров частиц измельченного тела может находиться в пределах от неск. десятков до неск. десятых долей мкм, при самопроизвольном Д. составляет неск. им. Дисперсный состав измельченных фаз определяют методами *дисперсионного анализа.*

Д. широко применяют в произ-ве дисперсных материалов для приготовления изделий по порошковой технологии, минер. вяжущих в-в, полимерных материалов, пигментов, красителей, разл. орг. в-в, пищ. продуктов и лек. препаратов, а также для активации в-в в твердом состоянии. Интенсивное Д. горных пород происходит при бурении нефтяных и газовых скважин, абразивном износе деталей машин и механизмов. В прир. условиях Д. сопровождает тектонич. процессы, выветривание горных пород, почвообразование.

Лит Ребиндер П А, Поверхностные явления в дисперсных системах Физико-химическая механика Избр труды, М, 1979, Аввакумов Е Г, Механические методы активации химических процессов, Новосиб, 1979 См также лит при статьях *Дисперсные системы, Измельчение* *Л А Шиц*

ДИСПЕРСИО́ННОЕ ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЕ, составляющая *межмолекулярного взаимодействия*, определяемая квантовомех. флуктуациями электронной плотности частиц (молекул, атомов). Мгновенное распределение электрич. заряда молекулы, к-рому отвечает мгновенный дипольный момент молекулы (или более высокого порядка мультипольный момент), индуцирует электрич. мультипольные моменты в др молекуле. Энергия взаимод. этих мгновенных мультипольных моментов и есть энергия Д. в. $E_{\text{дисп}}$ Д. в. между молекулами (атомами), находящимися в основных квантовых состояниях, всегда приводит к их притяжению.

Энергию $E_{\text{дисп}}$ обычно представляют в виде разложения в ряд по обратным степеням расстояния R между молекулами:

$$E_{\text{дисп}} = -\sum_{n=6}^{\infty} \frac{C_n}{R^n},$$

где C_n – коэф. разложения, n – целое число ($n \geqslant 6$). При больших R оси. вклад в значение $E_{\text{дисп}}$ дает диполь-дипольный член разложения $-C_6/R^6$. Значение C_6 определяется через динамические поляризуемости α^A и α^B взаимодействующих молекул A и B. Точное выражение для C_6 представляет собой интеграл от произведения поляризуемостей, зависящих от мнимого аргумента $i\omega$:

$$C_6 = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha^A(i\omega)\,\alpha^B(i\omega)\,d\omega,$$

где $\hbar$ – постоянная Планка. Поскольку дисперсия света в в-ве также определяется в конечном счете поляризуемостью молекул в-ва, рассматриваемый вид межмолекулярного взаимод. получил назв. дисперсионного. Для качеств. оценок $E_{\text{дисп}}$ м. б. использованы приближенные ф-лы. Наиб. распространенные из них – ф-ла Лондона:

$$C_6^L = \frac{3}{2}\alpha_0^A\alpha_0^B \frac{I^A I^B}{I^A + I^B}$$

и ф-ла Слейтера–Кирквуда (Слэтера–Кирквуда):

$$C_6^{SK} = \frac{3}{2}\frac{\alpha_0^A\alpha_0^B}{(\alpha_0^A/N_A)^{1/2} + (\alpha_0^B/N_B)^{1/2}},$$

где α_0^A, α_0^B – статич. поляризуемости, I^A, I^B – первые потенциалы ионизации, N_A, N_B – число валентных электронов во взаимодействующих молекулах соответственно. Ф-ла Лондона дает, как правило, для C_6 оценки снизу, ф-ла Слейтера–Кирквуда – сверху.

Д. в. имеет место между всеми молекулами, независимо от наличия у них мультипольных моментов. Для неполярных молекул, а также для молекул с небольшими дипольными моментами (CO, HI, HBr и др.) силы притяжения определяются в основном Д. в. Именно оно ответственно за притяжение между атомами инертных газов на больших расстояниях. Д. в. обусловлено корреляцией между флуктуациями дипольных моментов взаимодействующих систем; при этом среднее значение флуктуирующего дипольного момента м. б. равно нулю.

Зависимость $E_{\text{дисп}}$ от R^{-6} справедлива при условии, что электрич. заряды взаимодействуют мгновенно. При расстояниях между молекулами $\gtrsim 100$ нм необходимо учитывать запаздывание, связанное с тем, что скорость света c имеет конечное значение. Электромагнитное поле мгновенного дипольного момента $\vec{d}^A$ молекулы A «достигает» молекулу B за время R/c и индуцирует в ней дипольный момент $\vec{d}^B$, к-рый взаимодействует с $\vec{d}^A$ по прошествии времени $2R/c$ после его образоваиия. За это время $\vec{d}^A$ может измениться. В результате величина запаздывающего взаимод. меньше величины мгновенного, что отражается в более крутом спаде кривой зависимости энергии запаздывающего Д. в. от расстояния R. Для запаздывающего Д. в. справедлива асимптотич. ф-ла Казимира–Полдера.

$$E_{\text{дисп}}^{CP} = -\frac{23}{4\pi\alpha}\alpha_0^A\alpha_0^B\frac{1}{R^7},$$

где $\alpha = {}^1/_{137}$ – постоянная тонкой структуры (см. *Спин-орбитальное взаимодействие*). Учет запаздывания важен, напр., в теории *коагуляции* коллоидных систем.

Д. в. ответственно за силы взаимод., возникающие при сближении и макроскопич. тел (Е. М. Лифшиц, 1955). В этом случае к появлеиию Д. в. приводят флуктуации электромагнитного поля макроскопич. тела. Зависимость энергии Д. в. от расстояния R между телами будет иной, чем в случае взаимод. изолированных частиц, и определяется формой тел. Так, для двух плоских пластин энергия запаздывающего Д. в. зависит от R^{-3}, для двух параллельных цилиндров – от R^{-6}, для шариков – от R^{-7}. Эти зависимости получили эксперим. подтверждение.

Лит Каплан И Г., Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий, М, 1982, Бараш Ю С, Гинзбург В Л, «Успехи физич наук», 1984, т 143, в 2, с 345, Молекулярные взаимодействия, пер с англ, под ред. А М Бродского, М, 1984 *И Г. Каплан.*

ДИСПЕРСИО́ННЫЙ АНА́ЛИЗ, совокупность методов измерения размеров частиц дисперсной фазы (или пор в случае тонкопористых тел). Определяют также дисперсность, или удельную поверхность, дисперсной системы, т. е. отношение общей площади межфазной пов-сти к объему (или массе) дисперсной фазы. Существующие методы Д. а. можно разделить на три группы: 1) методы измерения параметров отдельных частиц (линейных размеров, массы и т. п.) с послед. статистич. обработкой результатов большого числа измерений (возможно применение автоматизир. систем); 2) методы, осиованные на мех. разделении дисперсной системы на неск. классов по крупности частиц; 3) методы, основанные на изучении св-в ансамбля частиц (ансамбля пор).

В первой группе методов измеряют: линейные размеры частиц (или пор) с помощью оптич. микроскопа (обычно реализуемый предел измерений – от 1 мкм до неск. мм) или электронного микроскопа (от 1 нм до неск. мкм); изменения электрич. сопротивления или светового потока при пропускании суспензии через тонкий канал, вызванные попаданием в этот канал частицы дисперсной фазы (т. наз. счетчики Культера позволяют измерять размеры частиц от 0,1 до 100 мкм, оптич. приборы – от 5 до 500 мкм); интенсивность света, рассеянного единичной частицей, с помощью ультрамикроскопа или поточного ультрамикроскопа Дерягина – Власенко (частицы размером от 2 до 500 нм).

Вторая группа методов Д. а. включает *ситовой анализ* (размеры частиц от 50 мкм до 10 мм) и разделение частиц в потоке газа или жидкости (размеры частиц от 0,1 до неск. мм).

К третьей группе методов Д. а. относятся, во-первых, все методы седиментационного анализа. Эти методы основаны, напр., на регистрации кинетики накопления массы осадка (седиментометр Фигуровского позволяет определять размеры частиц от 1 до 500 мкм) или изменения оптич. плотности суспензии. Применение центрифуг позволяет снизить предел измерения до 0,1 мкм (с помощью ультрацентрифуг можно измерять даже размеры крупных молекул, т. е. 1–100 нм). Во-вторых, широко используют разнообразные методы рассеяния малыми частицами света (см. *Нефелометрия и турбидиметрия*), в т. ч. методы неупругого рассеяния, а также рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов и т. п. В-третьих, для определения уд. пов-сти применяют адсорбц. методы, в к-рых измеряют кол-во адсорбир. в-ва в *мономолекулярном слое*. Наиб. распространен метод низкотемпературной газовой адсорбции с азотом в качестве адсорбата (реже аргоном или криптоном). Уд. пов-сть высокодисперсной твердой фазы часто определяют методом адсорбции из р-ра. Адсорбатом при этом служат красители, ПАВ или др. в-ва, малые изменения концентрации к-рых легко определяются с достаточно высокой точностью.

Уд. пов-сть *порошков* можно находить также по теплоте адсорбции (или смачивания). Поточные микрокалориметры позволяют проводить измерения как в газовой, так и в жидкой средах. Адсорбц. методы Д. а., весьма разнообразные по технике эксперимента, позволяют определять уд. пов-сти порядка $10-10^3$ м^2/г, что примерно соответствует размерам частиц от 10 до 1000 нм.

Во всех упомянутых методах Д. а. получают, как правило, интегральную характеристику, позволяющую судить о нек-рых средних параметрах дисперсности системы. В нек-рых случаях удается определить также дифференциальную ф-цию распределения числа частиц (их объема, массы, доли частиц или пор) по размерам.

В практике лаб. исследований, помимо перечисленных выше, применяют и др. методы Д. а. Так, уд. пов-сть находят по газопроницаемости слоя анализируемого порошка, фильтруя через него воздух при атм. давлении или в вакууме. Распределение пор по размерам в микропористых телах исследуют методами жидкостной (обычно ртутной) порометрии. Дисперсность суспензий и эмульсий определяют по поглощению ультразвука (акустич. метод), по изменению емкости электрич. конденсатора, между пластинами к-рого находятся частицы дисперсной фазы (диэлькометрич. метод), по подвижности заряженных частиц дисперсной фазы в слабом электрич. поле. Свободнодисперсные системы с размерами частиц от 1 до 100 нм анализируют методами диффузии, ультрафильтрации и др. В ряде случаев разл. характеристики дисперсности порошков и пористых тел измеряют по скорости растворения, теплофиз., магн. и др. характеристикам анализируемой системы, связанным с размером частиц дисперсной фазы или межфазной пов-сти.

Лит Рабинович Ф М, Кондуктометрический метод дисперсионного анализа, Л, 1970; Коузов П А, Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов, 2 изд, Л, 1974, Градус Л Я, Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии, М, 1979, Ходаков Г С, Юдкин Ю П, Седиментационный анализ высокодисперсных систем, М, 1981, Грег С, Синг К, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, пер с англ, 2 изд, М, 1984 *Л А Шиц*

ДИСПЕ́РСИЯ ОПТИ́ЧЕСКОГО ВРАЩЕ́НИЯ, см. *Хирооптические методы.*

ДИСПЕ́РСНЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, спец. неионные красители для гидрофобных волокон, используемые при крашении в виде высокодисперсных водных суспензий. Не содержат групп, придающих р-римость в воде, вследствие чего она очень низка (при комнатной т-ре в 1 л воды растворяется от долей до неск. мг красителя). Молекулы Д. к. имеют небольшие размеры (мол. м. 250–500).

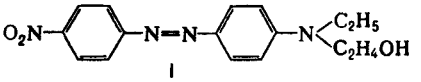
Применяются Д. к. при крашении полиэфирных, полиамидных и ацетатных волокон, реже – полиакрилонитрильных (в светлые тона), а также при печатании по тканям гл. обр. из полиэфирных и ацетатных волокон. Д. к.– единств. группа красителей, пригодных для окрашивания полиэфирных и ацетатных волокон. Обеспечивают получение окрасок полной цветовой гаммы.

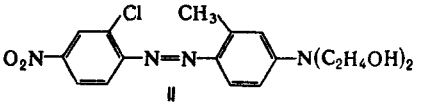
В процессе крашения молекулы Д. к., перешедшие в р-р, сорбируются волокном и диффундируют в глубь него с образованием твердого р-ра в полимере. Краситель удерживается в полимере гл. обр силами Ван-дер-Ваальса, в отдельных случаях – водородными связями.

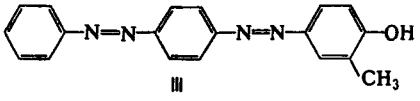
Выпускают Д к. в виде тонкодисперсных порошков, гранул или в жидкой форме (в т. ч паст) с размером осн. массы частиц не более 1–2 мкм; в их состав входят также вспомогат. в-ва, способствующие сохранению дисперсности при применении и хранении.

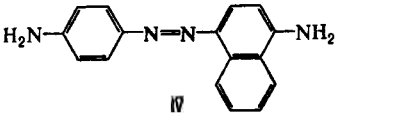
Основные группы дисперсных красителей. По хим. строению Д. к.– гл. обр. *азокрасители* и *антрахиноновые красители*, реже – стириловые, хинофталоновые красители, нитродифениламины, ароиленимидазолы, антрапиридоны и др. Дисперсные азокрасители обеспечивают гамму цветов от желтого до темно-синего. В осн. представлены моноазокрасителями – производными 4-аминоазобензола, дающими окраски оранжевых, красных, фиолетовых, темно-синих цветов, напр. алый Ж (ф-ла I) и бордо 2С (II). Получение широкой цветовой гаммы достигается изменением характера и положения заместителей в молекуле. Большинство моноазокрасителей содержит (в остатке диазосоставляющей) в *пара*-положении к азогруппе NO_2-группу, углубляющую цвет (см. *Цветность органических соединений*). Углублению цвета способствует также введение электроноакцепторных заместителей (CN, NO_2, одного атома Cl или Br) в положения 2 или 2,6 к азогруппе или электронодонорных заместителей (алкилов, алкокси- иациламиногрупп) в остаток азосоставляющей. Электроноакцепторные заместители (CN, $OCOCH_3$) в алкиламиногруппах азосоставляющей, понижая основность атома N амииогруппы, приводят к повышению цвета. Гидроксиазокрасители (OH-группа в *орто-* или *пара*-положении к азогруппе) применяют ограниченно для получения цветов от желтого до красного. Более яркие желтые цвета обеспечивают стириловые, хинофталоновые красителн, ароилеиимидазолы.

Практич. значение имеет и небольшое число дисазокрасителей, преим. желтого и ораижевого цветов, напр. желтый прочный 4К (III). К Д. к. относятся моноазокрасители, содержащие первичные аминогруппы, способные диазотироваться на волокне и сочетаться с азосоставляющими (диазотирующиеся Д. к.), напр. диазочерный С (IV). Одиако, ввиду сложности крашения, эти красители используют редко, гл обр. для получеиия на ацетатных тканях прочных черных окрасок.

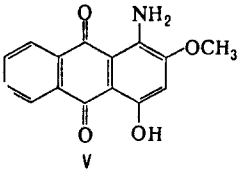

I

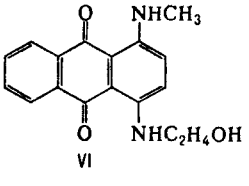

II


III


IV

Антрахиноновые красители обеспечивают гамму красиых, фиолетовых, синих и бирюзовых цветов, напр. розовый Ж (ф-ла V) и синий К – смесь соединеиий с основным компонентом ф-лы VI.


V

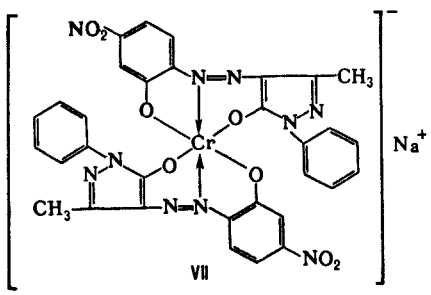

VI

Они представлены: 1-амино-4-гидроксиантрахиноиом и его замещенными, к-рые содержат в положении 2, напр., атом Br, группы OCH_3, $O(CH_2)_6OH$ или OC_6H_5 и дают розовые и красные окраски; 1,4-диаминоантрахиноиом и его производными, содержащими N-алкильные (или арильные), N,N-диалкильные, 5-нитро-, 2,3-дихлор- или 2-алкоксигруппы и обеспечивающими гамму цветов от красно-фиолетовых до сине-зеленых; синими красителями на основе 1,4,5,8-тетразамещеииых антрахиноиа, содержащих группы OH, NO_2, NH_2 или NHR (R – алкил, арил).

Т. к. индивидуальные зеленые, коричневые, серые и черные Д. к. отсутствуют, для получения окрасок указанных цветов готовят смесовые композиции.

Наиб. практич. значение имеют Д. к. для полиэфирного волокна. Поскольку в процессах крашения и отделки это волокно подвергается высокотемпературным обработкам, к окраскам Д. к. предъявляется требование высокой устойчивости не только к свету, но и к сублимации. Светостойкость окрасок повышается при введении в молекулу Д. к. электроноакцепторных заместителей, снижающих основность атома N в аминогруппе, а устойчивость к сублимации – при увеличении размера и полярности молекулы. В случае моноазокрасителей повышение устойчивости окрасок достигается введением в остаток диазосоставляющей в *орто*-положение к азогруппе Cl, Br, CN, в *пара*-положение $-NO_2$, в *пара*-положение остатка азосоставляющей – N,N-диацетоксиэтиламино-, N-этил-N-цианоэтиламино-, N-цианоэтил-N-ацетоксиэтиламиногрупп; в ряду антрахиноновых красителей вводят, напр., атомы галогена. Светостойкость окрасок зависит также от хим. природы и физ. св-в волокна. Окраски многих Д. к. на полиамидном волокне менее светостойки, чем на ацетатном и полиэфирном.

В особые группы выделяют металлсодержащие и активные Д к., предназначенные для прочного окрашивания полиамидных волокон. Металлсодержащие Д.к.– металлкомплексные соед., содержащие один атом Cr или Co на две молекулы моноазокрасителя, напр. дисперсный красный СМП (ф-ла VII, М – металлсодержащий, П – для полиамидных волокон).



VII

Они превосходят обычные Д. к. по устойчивости окрасок к свету и мокрым обработкам, уступают по яркости и ровняющей способности. Используются преим. для получения темных тонов.

Дисперсные активные красители (азокрасители и антрахиноновые красители, имеющие активные группы) сочетают хорошие ровняющие св-ва Д. к. с высокой устойчивостью окрасок к мокрым обработкам (см. также *Активные красители*).

Технология крашения. Процесс проводят в присут. 1–2 г/л анионоактивного ПАВ, обычно диспергатора НФ [метилен-*бис*-(нафталинсульфоната)динатрия]. По периодич. схеме процесс осуществляют при повыш т-ре: ацетатное волокно не выше 85 °С, полиамидное, триацетатное и полиакрилонитрильное при 98–100 °С, полиэфирное при 130 °С под давлением и pH 4,5–5,5 (т. наз. высокотемпературный способ) Триацетатное и полиамидное волокна можно также окрашивать под давлением при 115–120 °С. Реже полиэфирное волокно окрашивают при 98–100 °С в присут. переносчика, в качестве к-рого используют, напр., *о*- и *п*-фенилфенолы, дифенил, эфиры бензойной и салициловой к-т, производные нафталина; переносчик, изменяя состояние волокна и красителя, способствует увеличению скорости диффузии и сорбции Д. к. волокном. Крашение диазотирующимися Д. к. проводят вначале обычным периодич. способом, после чего осуществляют диазотирование красителя на ткани при ~ 15°С в р-ре, содержащем $NaNO_2$ и HCl, а затем – азосочетание, напр. с 2-гидроксинафтойной к-той.

По непрерывной схеме окрашивают ткани из полиэфирного волокна и его смесей с хлопковым или вискозным, используя термозольный способ: сначала ткань «плюсуют» (пропитывают и отжимают) в ванне, содержащей, кроме красителя и ПАВ, загуститель, напр. альгинат Na, затем сушат при 120–140 °С и нагревают (термозолируют) ~ 1 мин при 190–210°С.

Крашение металлсодержащими Д. к. осуществляют в присут. неионогеиного ПАВ, напр. полиоксиэтилированного алкилфенола, при pH 8,0–8,5 ок. 100°С; в конце крашения вводят сульфат или ацетат аммония. Процесс можно проводить под давлением, использовать красители для печатания по тканям из полиамидных волокон, иногда – из триацетатных.

При использовании активных Д. к. процесс проводят сначала в кислой среде (pH 3,5–4,0), когда красители не проявляют активных св-в и ровно окрашивают подобно Д. к., а затем в слабощелочной (pH 10,0–10,5), в к-рой красители взаимодействуют с волокном с образованием ковалентных связей. Активные Д. к. применяют также для печатания по полиамидным тканям.

Различия в условиях крашения разными способами настолько значительны, что краситель, пригодный для одного из способов крашения, м. б. неприемлем для другого. Напр., для термозоль-процесса с высокими т-рами фиксации требуются Д. к. с высокой устойчивостью к сублимации, для термопечати – с низкой устойчивостью к сублимации, т. к. рисунок переносится на ткань с бумажной подложки в результате сублимации красителя при нагревании. При крашении в присут. переносчика необходимы Д к. с повыш. светостойкостью, т. к. переносчики могут ее понизить, при крашении изделий из текстурированных нитей – красители с хорошими миграционными св-вами и способностью скрывать структурную неоднородность волокна.

Лит Химия синтетических красителей, пер с англ, т 3, Л, 1974, с 2029–2091, Чекалин М А, Пассет Б В, Иоффе Б А, Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд, Л, 1980, с 249–50, 319–23, 379–84, Мельников Б Н, Виноградова Г И, Применение красителей, М, 1986, с 43, 156–165, Гордон П, Грегори П, Органическая химия красителей, пер с англ. под ред Г Н Ворожцова, М, 1987, с 28, 297–99, 327–28

Г И Шилова

ДИСПЕ́РСНЫЕ СИСТЕ́МЫ, гетерог. системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой пов-стью раздела между ними. Обычно одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в объеме к-рой распределена дисперсная фаза (или неск. дисперсных фаз) в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков. Д.с. могут иметь и более сложное строение, напр. представлять собой двухфазное образование, каждая из фаз к-рого, будучи непрерывной, проникает в объем др. фазы. К таким системам относятся твердые тела, пронизанные разветвленной системой каналов-пор, заполненных газом или жидкостью, нек-рые микрогетерогенные полимерные композиции и др. Нередки случаи, когда дисперсионная среда «вырождается» до тончайших слоев (плеиок), разделяющих частицы дисперсной фазы.

Основные типы дисперсных систем. По дисперсности, т. е. размеру частиц дисперсной фазы или отношению общей площади межфазной пов-сти к объему (или массе) дисперсной фазы (уд. поверхности), Д.с. условно делят на грубодисперсные и тонко(высоко)дисперсные. Последние, по традиции, наз. коллоидно-дисперсными или просто коллоидными системами. В грубодисперсных системах частицы имеют размеры от 1 мкм и выше (уд. пов-сть не более 1 $м^2/г$), в коллоидных – от 1 нм до 1 мкм (уд. пов-сть достигает сотен $м^2/г$). Дисперсность оценивают по усредненному показателю (среднему размеру частиц, уд. пов-сти) или дисперсному составу (см. *Дисперсионный анализ*). Тонкопористые тела характеризуют пористостью – понятием, аналогичным дисперсности.

В свободнодисперсных системах сцепление между частицами дисперсной фазы отсутствует, каждая частица кинетически независима и при достаточно малых размерах участвует в интенсивном броуновском движении. Для структурированных (связнодисперсных) систем характерно наличие неупорядоченной пространств. сетки (каркаса), образованной частицами дисперсной фазы (см. *Структурообразование* в дисперсных системах). Особую группу составляют высококонцентрированные Д. с., в к-рых частицы находятся

в «стесненных» условиях как, напр., в периодич. коллоидных структурах. Мех. св-ва свободнодисперсных систем определяются гл. обр. св-вами дисперсионной среды, а связнодисперсных систем – также св-вами и числом контактов между частицами дисперсной фазы (см. *Реология*).

По агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы выделяют след. осн. виды Д. с.: 1) аэродисперсные (газодисперсные) системы с газовой дисперсионной средой: *аэрозоли* (дымы, пыли, туманы), *порошки*, волокнистые материалы типа войлока. 2) Системы с жидкой дисперсионной средой; дисперсная фаза м. б. твердой (грубодисперсные *суспензии* и пасты, высокодисперсные *золи* и *гели*), жидкой (грубодисперсные *эмульсии*, высокодисперсные *микроэмульсии* и латексы) или газовой (грубодисперсные газовые эмульсии и *пены*). 3) Системы с твердой дисперсионной средой: стеклообразные или кристаллич. тела с включениями мелких твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа, напр. рубиновые стекла, минералы типа опала, разнообразные микропористые материалы. Отдельные группы Д. с. составляют мн. металлич. сплавы, горные породы, сложные композиционные и др. многофазные системы.

Лиофильные и лиофобные Д. с. с жидкой дисперсионной средой различаются в зависимости от того, насколько близки или различны по своим св-вам дисперсная фаза и дисперсионная среда (см. *Лиофильность и лиофобность*). В лиофильных Д. с. межмолекулярные взаимод. по обе стороны разделяющей фазы пов-сти различаются незначительно, поэтому уд. своб. поверхностная энергия (для жидкости – поверхностное натяжение) чрезвычайно мала (обычно сотые доли мДж/м^2), межфазная граница (поверхностный слой) м. б. размыта и по толщине нередко соизмерима с размером частиц дисперсной фазы. Лиофильные Д. с. термодинамически равновесны, они всегда высокодисперсны, образуются самопроизвольно и при сохранении условий их возникновения могут существовать сколь угодно долго. Типичные лиофильные Д. с. – микроэмульсии, нек-рые полимер-полимерные смеси, мицеллярные системы ПАВ, Д. с. с жидкокристаллич. дисперсными фазами. К лиофильным Д. с. часто относят также набухающие и самопроизвольно диспергирующиеся в водной среде минералы группы монтмориллонита, напр. бентонитовые глины.

Следует отметить, что в прошлом «лиофильными коллоидами» наз. р-ры полимеров, т. е. принципиально гомог. системы. Однако в совр. терминологии понятие «коллоид» относится только к микрогетерогенным системам; по отношению к гомогенным (однофазным) системам его не употребляют.

В лиофобных Д. с. межмолекулярное взаимод. в дисперсионной среде и в дисперсной фазе существенно различно; уд. своб. поверхностная энергия (поверхностное натяжение) велика – от неск. единиц до неск. сотен (и тысяч) мДж/м^2; граница фаз выражена достаточно четко. Лиофобные Д. с. термодинамически неравновесны; большой избыток своб. поверхностной энергии обусловливает протекание в них процессов перехода в более энергетически выгодное состояние. В изотермич. условиях возможна *коагуляция* – сближение и объединение частиц, сохраняющих первоначальные форму и размеры, в плотные агрегаты, а также укрупнение первичных частиц вследствие *коалесценции* – слияния капель или пузырьков газа, собирательной рекристаллизации (в случае кристаллич. дисперсной фазы) или изотермич. перегонки (мол. переноса) в-ва дисперсной фазы от мелких частиц к крупным (в случае Д. с. с жидкой дисперсионной средой – последний процесс наз. переконденсацией). Нестабилизованные и, следовательно, неустойчивые лиофобные Д. с. непрерывно изменяют свой дисперсный состав в сторону укрупнения частиц вплоть до полного расслоения на макрофазы. Однако стабилизованные лиофобные Д. с. могут сохранять дисперсность в течение длит. времени.

Образование дисперсных систем. Возможно двумя путями: диспергационным и конденсационным. Диспергирование макрофаз с образованием лиофильных Д. с. происходит самопроизвольно – для этого достаточно энергии теплового движения. Такой процесс осуществляется при значениях поверхностного натяжения σ ниже нек-рого критич. значения $\sigma_{кр} = \beta kT/\delta^2$, где δ – размер частиц дисперсной фазы, T – абс. т-ра, k – постоянная Больцмана, β – безразмерный коэф., принимающий значения примерно 10–30.

Образование лиофобных Д. с. путем диспергирования стабильной макрофазы требует значительных энергетич. затрат, определяемых суммарной площадью пов-сти частиц дисперсной фазы. В реальных условиях на образование пов-сти при измельчении твердых тел или при распылении и эмульгировании жидкостей приходится лишь небольшая часть (доли процента) подводимой к системе энергии; остальное расходуется на побочные процессы и рассеивается в окружающем пространстве (см. *Диспергирование*).

Конденсационный путь образования Д. с. связан с *зарождением новой фазы* (или новых фаз) в пересыщенной метастабильной исходной фазе – будущей дисперсионной среде. Для возникновения высокодисперсной системы необходимо, чтобы число зародышей новой фазы было достаточно большим, а скорость их роста не слишком велика. Кроме того, требуется наличие факторов, ограничивающих возможности чрезмерного разрастания и сцепления частиц дисперсной фазы. Переход первоначально стабильной гомог. системы в метастабильное состояние может произойти в результате изменения термодинамич. параметров состояния (давления, т-ры, состава). Так образуются, напр., природные и искусственные аэрозоли (туман – из переохлажденных водяных паров, дымы – из парогазовых смесей, выделяемых при неполном сгорании топлива), нек-рые полимерные системы – из р-ров при ухудшении «термодинамич. качества» р-рителя, органозоли металлов путем конденсации паров металла совместно с парами орг. жидкости или при пропускании первых через слой орг. жидкости, коллоидно-дисперсные поликристаллич. тела (металлич. сплавы, нек-рые виды горных пород и искусств. неорг материалов).

Возможно также образование Д. с. в результате хим р-ции в гомог. среде, если продукт р-ции при данных условиях находится в агрегатном состоянии, отличном от «материнской» фазы, или практически не растворяется в ней. Примерами подобных систем могут служить аэрозоли с твердыми частицами NH_4Cl (образуются при взаимод. газообразных NH_3 и HCl), аэрозоли с капельно-жидкими частицами H_2SO_4 (при взаимод. SO_3 и водяного пара). В природе и технол. процессах часто образуются гидрозоли разного состава при гидролизе солей и др. соед., неустойчивых к действию воды. Окислит.-восстановит. р-ции используют для получения золей Au и Ag, разложение $Na_2S_2O_3$ разб. серной или соляной к-той – для получения гидрозоля элементарной серы. Хим. или термохим. разложения карбонатов, орг. порофоров (порообразователей, вспенивающих агентов) и др. соед. с выделением газообразных в-в в первоначальио жидких средах лежит в основе пром. произ-ва мн. пеноматериалов.

Устойчивость дисперсных систем характеризуется постоянством дисперсности (распределения частиц по размерам) и концентрации дисперсной фазы (числом частиц в единице объема). Наиб. сложна в теоретич. аспекте и важна в практич. отношении проблема устойчивости аэрозолей и жидких лиофобных Д. с.

Различают седиментационную устойчивость и устойчивость к коагуляции (агрегативную устойчивость). Седиментационно устойчивы коллоидные системы с газовой и жидкой дисперсионной средой, в к-рых броуновское движение частиц препятствует оседанию; грубодисперсные системы с одинаковой плотностью составляющих их фаз; системы, скоростью седиментации в к-рых можно пренебречь из-за высокой вязкости среды.

В агрегативно устойчивых Д. с. непосредств. контакты между частицами не возникают, частицы сохраняют свою

индивидуальность. При нарушении агрегативной устойчивости Д. с. частицы, сближаясь в процессе броуновского движения, соединяются необратимо или скорость агрегации становится значительно больше скорости дезагрегации. Между твердыми частицами возникают непосредственные точечные («атомные») контакты, к-рые затем могут превратиться в фазовые (когезионные) контакты, а соприкосновение капель и пузырьков сопровождается их коалесценцией и быстрым сокращением суммарной площади межфазной пов-сти. Для таких систем потеря агрегативной устойчивости означает также потерю седиментационной устойчивости.

В агрегативно устойчивых системах дисперсный состав может изменяться вследствие изотермич. перегонки – мол. переиоса в-ва дисперсной фазы от мелких частиц к более крупным. Этот процесс обусловлен зависимостью давления насыщенного пара (или концентрации насыщенного р-ра) от кривизны пов-сти раздела фаз (см. *Капиллярные явления*).

Агрегативная устойчивость и длительное существование лиофобных Д. с. с сохранением их св-в обеспечивается стабилизацией. Для высокодисперсных систем с жидкой дисперсионной средой используют введение в-в – стабилизаторов (электролитов, ПАВ, полимеров). В теории устойчивости Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (теории ДЛФО) осн. роль отводится ионно-электростатич. фактору стабилизации. Стабилизация обеспечивается электростатич. отталкиванием диффузных частей двойного электрич. слоя, к-рый образуется при адсорбции ионов электролита на пов-сти частиц. При нек-ром расстоянии между частицами отталкивание диффузных слоев обусловливает наличие минимума иа потенц. кривой (дальний, или вторичный, минимум; см. рис.). Хотя этот минимум относительно неглубок, ои может препятствовать дальнейшему сближению частиц, притягиваемых силами межмолекулярного взаимодействия. Ближний, или первичный, минимум соответствует прочному сцеплению частиц, при к-ром энергии теплового движения недостаточно для их разъединения. Сближаясь на расстояние, отвечающее этому минимуму, частицы объединяются в агрегаты, образование к-рых ведет к потере системой агрегативной устойчивости. При этом устойчивость системы к коагуляции определяется высотой энергетич. барьера.

Зависимость энергии взаимодействия E между частицами от расстояния R 1 и 2 – ближний и дальний минимумы соответственно

При введении в Д.с. в качестве стабилизатора ПАВ фактором стабилизации м.б. «термодинамич. упругость» пленок среды, разделяющей частицы. Стабилизация обеспечивается тем, что при сближении частиц, напр. капель или газовых пузырей, происходит растяжение и утоньшение разделяющей их прослойки, содержащей ПАВ, и, как следствие, нарушение адсорбц. равновесия. Восстановление этого равновесия и приводит к повышению устойчивости прослойки среды, разделяющей частицы.

Гидродинамич. сопротивление вытеснению жидкой дисперсионной среды из прослойкн между сближающимися частицами – один из кинетич. факторов стабилизации Д.с. Он особенно эффективен в системах с высоковязкой дисперсионной средой, а при застекловывании последней делает систему неограниченно устойчивой к агрегации частиц и коалесценции.

Структурно-мех. фактор стабилизации, по П. А. Ребиндеру, возникает при образовании на межфазной границе полимолекулярных защитных слоев из мицеллообразующих ПАВ, высокомолекулярных соед., а иногда и тонких сплошных или дискретных фазовых пленок. Межфазный защитный слой должен обладать способностью сопротивляться деформациям и разрушению, достаточной подвижностью для «залечивания» возникших в нем дефектов и, что особенно важно, быть лиофилизованным с внеш. стороны, обращеиной в сторону дисперсионной среды. Если защитный слой недостаточно лиофилен, ои, предохраняя частицы от коалесценции, не сможет предотвратить коагуляции. Структурно-мех. барьер является, по существу, комплексным фактором стабилизации, к-рый включает термодинамич., кинетич. и структурные составляющие. Ои универсален и способен обеспечить высокую агрегативную устойчивость любых Д. с. с жидкой дисперсионной средой, в т. ч. высококонцентрнрованных, наиб. важных в практич. отношении.

Осн. св-ва Д. с. определяются *поверхностными явлениями*: адсорбцией, образованием *двойного электрического слоя* и обусловленных им *электрокинетических явлений*, контактными взаимодействиями частиц дисперсной фазы. Размер частиц определяет оптич. (светорассеяние и др.) и молекулярно-кинетич. св-ва (диффузия, термофорез, осмос и др.).

Д. с. повсеместно распространены в природе. Это – горные породы, грунты, почвы, атм. и гидросферные осадки, растит. и животные ткани. Д. с. широко нспользуют в технол. процессах; в виде Д. с. выпускается большинство пром. продуктов и предметов бытового потребления. Высокодисперсные техн. материалы (наполненные пластики, дисперсноупрочненные композиц. материалы) отличаются чрезвычайно большой прочностью. На высокоразвитых пов-стях интенсивно протекают гетерог. и гетерог.-каталитич. хим. процессы.

Учение о Д. с. и поверхностных явлениях в них составляет сущность *коллоидной химии*. Самостоят. раздел коллоидной химии – *физико-химическая механика* – изучает закоиомерности структурообразования и мех. св-ва структурированных Д. с. и материалов в их связи с физ.-хим. явлениями на межфазных границах.

Лит Ребиндер П А, Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия, Избр труды, М, 1978, Дерягин Б В, «Успехи химии», 1979, т 48, в 4, с 675–721, Урьев Н. Б., Высококонцентрированные дисперсные системы, М, 1980, Коагуляционные контакты в дисперсных системах, М, 1982, Капиллярная химия, под ред. К Тамару, пер с япон, М, 1983, Щукин Е Д, Перцов А В, Амелина Е А., Коллоидная химия, М, 1982, См также лит при статьях *Коллоидная химия, Поверхностные явления, Физико-химическая механика.*

Л А Шиц, Е Д. Щукин.

ДИСПЕ́РСНЫЕ СТРУКТУ́РЫ, см. *Структурообразование* в дисперсных системах.

ДИСПРО́ЗИЙ (от греч. dysprósitos – труднодоступный; лат. Dysprosium) Dy, хим. элемент III гр. периодич. системы; относится к *редкоземельным элементам* (иттриевая подгруппа лантаиоидов), ат. и. 66, ат. м. 162,50. Состоит из 7 стабильных изотопов: ^{156}Dy, ^{158}Dy, ^{160}Dy, ^{161}Dy, ^{162}Dy, ^{163}Dy и ^{164}Dy. Поперечное сечение поглощения тепловых нейтронов 10^{-25} м^2. Конфигурация внеш. электронных оболочек $4f^{10}5s^25p^65d^06s^2$; степени окисления +3, реже +2, +4; энергия ионизации $Dy^0 \rightarrow Dy^+ \rightarrow Dy^{2+} \rightarrow Dy^{3+} \rightarrow Dy^{4+}$ соотв. 5,93, 11,67, 22,79, 41,47 эВ; атомный радиус 0,177 нм, ионный радиус (в скобках указано координац. число) Dy^{2+} 0,121 нм (6), 0,127 нм (7), 0,133 нм (8), Dy^{3+} 0,105 нм (6), 0,111 нм (7), 0,117 нм (8), 0,122 нм (9), Dy^{4+} 0,087 нм (8).

Содержание в земной коре $5\cdot10^{-4}$% по массе, в морской воде $7{,}3\cdot10^{-7}$ мг/л; вместе с др. РЗЭ присутствует в минералах гадолините, ксенотиме, в небольших кол-вах – в монаците, апатите, бастнезите.

Д. – металл светло-серого цвета. Ниже 1384 °С устойчив α-Dy: кристаллич. решетка гексагон. плотноупакованная типа Mg, a = 0,35603 нм, c = 0,56465 нм, z = 2, пространств. группа $P6_3/mmc$, плотн. 8,559 г/см^3. Выше 1384 °С α-Dy переходит в β-Dy: решетка кубич. типа α-Fe, a = 0,398 нм, z = 2, пространств. группа $Im3m$, плотн. 8,660 г/см^3. Т пл. 1409 °С, т. кип. 2587 °С; C_p^0 28,16 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 10,87 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 229,70 кДж/моль; S_{298}^0 75,45 Дж/(моль·К); давление пара при 1409 °С 71,9 Па; теплопроводность 11,5 Вт/(м·К); ρ $9\cdot10^{-7}$ Ом·м (273 К); температурный коэф. линейиого расширения $1{,}18\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$. Ферромагнетик, точка Кюри

88,3 К. Легко поддается мех. обработке. Предел текучести 225 МПа (20 °С).

Д. на воздухе медленно окисляется при ~20 °С, быстро выше 100 °С; взаимод. с минер. к-тами (кроме HF), образуя соли Dy(III), не взаимод. с р-рами щелочей. Бурно реагирует при нагр. с N_2, H_2, Cl_2, Br_2, I_2, медленно с F_2 даже при 530 °С.

Оксид (сесквиоксид) Dy_2O_3 – бесцв. кристаллы; существует в двух модификациях – с моноклинной решеткой (β-Dy_2O_3, a = 0,1397 нм, b = 0,3519 нм, c = 0,8661 нм, β = 100°, z = 4, пространств. группа $C2/m$) и кубической (α-Dy_2O_3, a = 1,0665 нм, z = 16, пространств. группа $Ia3$, плотн. 8,16 г/см^3); т-ра перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 2070 °С, т. пл. 2400 °С; C_p^0 116,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1868 кДж/моль; S^0_{298} 150,8 Дж/(моль·К); не раств. в воде. Получают разложением $Dy_2(C_2O_4)_3$, $Dy(NO_3)_3$ и др. обычно выше 800 °С на воздухе.

Хлорид $DyCl_3$ – бесцв. кристаллы; решетка моноклинная (a = 0,691 нм, b = 1,197 нм, c = 0,640 нм, β = 111,2°, z = 4, пространств. группа $C2/m$); т. пл. 654 °С, т. кип. 1627 °С; плотн. 3,617 г/см^3; C_p^0 96,86 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −983 кДж/моль; S^0_{298} 154 Дж/(моль·К); хорошо раств. в воде. Получают взаимод. смеси Cl_2 и CCl_4 с $Dy_2(C_2O_4)_3$ выше 200 °С, хлорированием Д. выше 200 °С и др.

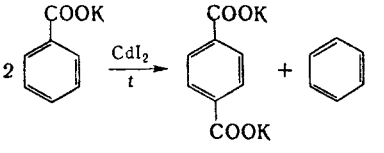
Фторид DyF_3 – бесцв. кристаллы с орторомбич. решеткой (a = 0,6460 нм, b = 0,6906 нм, c = 0,4376 нм, z = 4, пространств. группа $Pnma$, плотн. 7,466 г/см^3); при 1030 °С переходит в гексагон. модификацию с плотн. 7,70 г/см^3; т. пл. 1157 °С, т. кип. > 2200 °С; C_p^0 96,61 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1719,6 кДж/моль; не раств. в воде. Получают при действии фтористоводородной к-ты на соед. Д., фторированием Д. и др.

Д. получают восстановлением $DyCl_3$ или DyF_3 кальцием, Na или Li. Фольгу Д. используют в нейтронной радиографии облученных материалов, DyI_3 – в произ-ве ламп для освещения улиц, стадионов, Dy_2O_3 – как компонент люминофоров красного свечения, спец. стекол. Хранят Д. в вакууме или инертной атмосфере. Д. при повыш. т-ре корродирует большинство материалов, в т. ч. Pt.

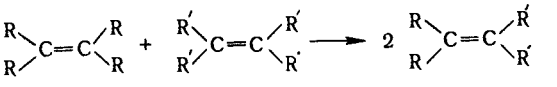
Открыт в 1886 П. Э. Лекоком де Буабодраном.

Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев.

ДИСПРОПОРЦИОНИ́РОВАНИЕ (от лат. dis- – приставка, означающая отрицание, и proportio – соразмерность) (дисмутация). В органической химии. Перераспределение атомов или их группировок между двумя одинаковыми молекулами или своб. радикалами, напр.:



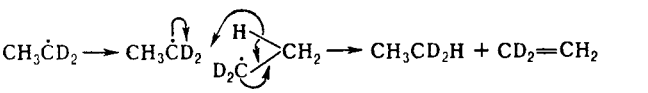
Иногда Д. называют также превращения, в к-рых участвуют в-ва не одинаковые, но близкие по строению, напр.:



В нек-рых случаях Д. сопровождается самоокислением-самовосстановлением молекул, напр.

$$2RCHO \xrightarrow{(R'O)_3Al} RCOCH_2R$$

Д. своб. радикалов – р-ция второго порядка, к-рая может осуществляться по циклич. механизму, напр.:



Скорость процесса увеличивается с ростом числа атомов H, находящихся в β-положении к неспаренному электрону, и только в случае *трет*-бутильного радикала превышает скорость рекомбинации.

Важное пром. значение имеет Д. олефинов, или их *метатезис*, к-рое осуществляется в присут. металлоорг. катализаторов, напр.:

$$2CH_3CH{=}CH_2 \rightleftarrows CH_3CH{=}CHCH_3 + CH_2{=}CH_2$$

Широко распространено Д. элементоорг. соед., напр.:

$$2R_2SnCl_2 \xrightarrow{t} R_4Sn + SnCl_4$$

$$2PhPCl_2 \xrightarrow[t]{AlCl_3} Ph_2PCl + PCl_3$$

В неорганической химии. Р-ция самоокисления-самовосстановления, в к-рой из в-ва, содержащего элемент в данной степени окисления, образуются два др. в-ва, причем в одном из них этот элемент находится в более высокой степени окисления, в другом – в более низкой, напр.:

$$\overset{0}{Cl_2} + 2KOH \rightarrow K\overset{-1}{Cl} + K\overset{+1}{O}Cl + H_2O$$

$$2\overset{+4}{N}O_2 + H_2O \rightarrow H\overset{+3}{N}O_2 + H\overset{+5}{N}O_3.$$

См. также *Канниццаро реакция, Тищенко реакция.*

К. П. Бутин.

ДИССИПАТИ́ВНЫЕ СТРУКТУ́РЫ, см. *Открытая система.*

ДИССОЦИА́ЦИЯ (от лат. dissociatio – разделение, разъединение), обратимый распад частицы в-ва (молекулы, радикала или иона). Различают электролитическую Д. (ионизацию) в р-рах или расплавах электролитов – образование смеси положит. и отрицат. сольватированных ионов из молекул или кристаллич. фазы, напр., CH_3COOH (р-р) $\rightleftarrows$ $\rightleftarrows H^+$ (р-р) + CH_3COO^- (р-р), NaCl (кристаллы) $\rightleftarrows Na^+$ (расплав) + Cl^- (расплав); термическую Д. – обратимое разложение, обусловленное тепловым движением частиц в-ва, напр.: $CaCO_3$ (кристаллы) $\rightleftarrows$ CaO (кристаллы) + CO_2 (газ), 2HI (газ) $\rightleftarrows H_2$ (газ) + I_2 (газ). В плазме термич. Д. нейтральных частиц происходит с образованием положит. ионов и своб. электронов. Фотодиссоциация – разложение при облучении, напр. $Cl_2 \overset{h\nu}{\rightleftarrows} 2Cl^{\cdot}$, происходящее под действием ионизирующего излучения.

Д. в р-рах и газовой фазе характеризуется константой и степенью Д. Константа Д. – константа равновесия реакции Д., степень Д. (доля продиссоциировавших частиц) – отношение числа продиссоциировавших частиц к общему числу частиц, введенных в систему. Энергия Д. (разрыва) м. б. определена с помощью электронного удара, спектроскопич., термодинамич. и др. методами.

Д. имеет большое значение для мн. прир. и производств. процессов. Так, большинство неорг. в-в подвергается в водных р-рах электролитич. Д., к-рая в основном определяет как св-ва водных р-ров, так и особенности происходящих в них р-ций. См. также *Электролитическая диссоциация.*

С. И. Дракин.

ДИСТИЛЛИРО́ВАННАЯ ВОДА, вода, очищенная от растворенных в ней минер. солей, орг. в-в и др. примесей путем дистилляции. Требования к Д. в.: pH 5,4–6,6, ρ при 20 °С не менее $2 \cdot 10^5$ Ом·м (ГОСТ 6709–72); о допустимых кол-вах примесей см. табл.

Д. в. обычно получают в перегонных аппаратах, изготовленных из высококачеств. стекла или стали. Аппараты производительностью 5–20 л/ч наз. пураторами. Для уменьшения

СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ
(ГОСТ 3895 73)

Примесь	Кол-во примесей (не более), мг/л	Примесь	Кол-во примесей (не более), мг/л
Сухой остаток после выпаривания	5,0000 ± 0,0002	Al	0,05
Сухой остаток после прокаливания	1	Fe	0,05
Аммиак и соли аммония	0,02	Ca	0,8
Нитраты	0,2	Cu	0,02
Хлориды	0,02	Pb	0,05
Сульфаты	0,5	В-ва, окисляемые $KMnO_4$	0,08
Zn	0,2	–	–

содержания в Д в. орг. в-в, в т. ч. летучих, перегонку проводят в присут. $KMnO_4$. Воду более высокой чистоты – бидистиллят – получают повторной перегонкой в аппаратуре, изготовленной из кварца или Pt. Воду, удовлетворяющую всем требованиям к Д. в., кроме содержания окисляемых $KMnO_4$ орг. в-в, производят ионообменным методом, ее наз. деминерализованной. Воду очень высокой чистоты получают при перегонке в присут. $KMnO_4$ деминерализованной воды.

Д. в. применяют для лаб. целей (в т. ч. в аналит. химии), в произ-ве лек. ср-в и продуктов питания, в пром-сти, напр. для получения чистых в-в, электролитов. *М М Сенявин*

ДИСТИЛЛЯЦИЯ (от лат. distillatio – стекание каплями) (перегонка), разделение жидких смесей на отличающиеся по составу фракции. Основана на различии в составах жидкости и образующегося из нее пара. Осуществляется путем частичного испарения жидкости и послед конденсации пара. Отогнанная фракция (дистиллят) обогащена относительно более летучими (низкокипящими) компонентами, а неотогнанная жидкость (кубовый остаток) – менее летучими (высококипящими). Если из исходной смеси отгоняется не одна фракция, а несколько, Д. наз. фракционной (дробной).

Дистилляц установка состоит из испарителя 1, снабженного теплообменным устройством для подвода к р-ру необходимого кол-ва теплоты; дефлегматора 2 для частичной

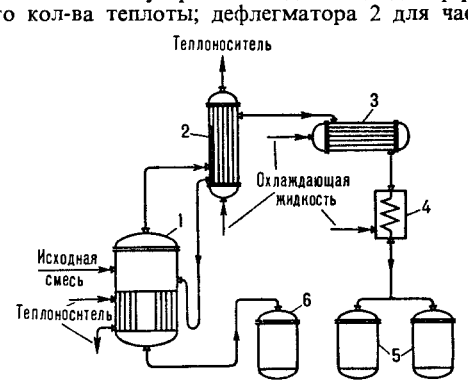


Рис 1 Дистилляционная установка 1 – испаритель, 2 – дефлегматор, 3 – конденсатор, 4 – холодильник, 5, 6 – сборники соотв дистиллята и кубового остатка

конденсации пара, выходящего из испарителя (при фракционной Д); конденсатора 3 для сжижения отбираемого пара; холодильника 4; сборников дистиллята 5 и кубового остатка 6 (рис. 1). В зависимости от условий процесса различают простую и молекулярную Д.

Простая дистилляция. Проводится при таких давлениях, когда длина своб. пробега молекул во много раз меньше, чем расстояние между пов-стями испарения жидкости и конденсации пара. Т-ра процесса при заданном давлении определяется условиями фазового равновесия между жидкостью и паром. При необходимости снижения т-ры применяют Д. под вакуумом, а также с водяным паром или инертным газом (см. ниже). Распределение компонентов смеси между жидкостью и паром характеризуется коэф относит. летучести:

$$\alpha_{ik} = (y_i/x_i):(y_k/x_k), \qquad (1)$$

где x_i и x_k, y_i и y_k – содержания компонентов i и k соотв. в жидкости и образующемся из нее паре. Состав последнего определяется св-вами и межмолекулярным взаимод. компонентов. При небольших давлениях, когда пар с достаточной для практич. целей точностью подчиняется законам идеальных газов, в состоянии равновесия

$$\alpha_{ik} = (p_i^0/p_k^0)(\gamma_i/\gamma_k), \qquad (2)$$

где p_i^0 и p_k^0 – давления паров чистых компонентов i и k при т-ре кипения смеси, γ_i и γ_k – коэф. активности этих компонентов в жидкой фазе. При высоких давлениях учитывается неидеальность пара.

Д. осуществляется периодически (исходная смесь загружается в аппарат однократно или подается в него в течение определенного времени, дистиллят отбирается в ходе процесса, а кубовый остаток выгружается после его завершения) или путем непрерывных подачи исходной смеси и отбора продуктов разделения (дистиллята и кубового остатка). Взаимосвязь кол-ва $W_н^0$ и расхода $W_н$ исходной смеси, расхода отводимого в конденсатор пара G, кол-в дистиллята $W_д$ и кубового остатка $W_к$, а также содержаний произвольного i-го компонента в исходной смеси $x_{iн}$, дистилляте $x_{iд}$ и кубовом остатке $x_{iк}$ выражается ур-ниями материального баланса. При постоянном $W_н/G = \Psi$

$$\ln\frac{W_н^0}{W_к} = (\Psi - 1)\int_{x_{iн}}^{x_{iк}} \frac{dx_i}{y_i - x_{iн}\Psi + x_i(\Psi - 1)}. \qquad (3)$$

При однократной загрузке смеси ($\Psi = 0$) кол-во жидкости в аппарате изменяется от $W_н^0$ до $W_к$, и ур-ние (3) приводится к ур-нию Рэлея:

$$\ln\frac{W_н^0}{W_к} = \int_{x_{iк}}^{x_{iн}} \frac{dx_i}{y_i - x_i}. \qquad (4)$$

При непрерывной Д. расходы и составы исходной смеси и продуктов разделения связаны след. ур-ниями:

$$W_н = W_к + W_д;\ W_н x_{iн} = W_к x_{iк} + W_д x_{iд}. \qquad (5)$$

При расчете Д. всегда бывают заданы кол-во (или расход) исходной смеси, ее состав, а также условия, определяющие конечный результат процесса. В соответствии с его назначением м. б. заданы кол-во (или расход) кубового остатка (искомые величины – $W_д$, $x_{iд}$ и $x_{iк}$), состав дистиллята $x_{iд}$ ($x_{iк}$, $W_д$ и $W_к$) либо кубового остатка $x_{iк}$ ($W_д$, $W_к$ и $x_{iд}$). Неизвестные параметры рассчитывают совместным решением ур-ний материального баланса с учетом зависимости между составами контактируемых пара (y_i) и жидкости (x_i). Эта зависимость определяется св-вами смесей, условиями процесса и его аппаратурным оформлением.

Аппараты, применяемые для Д., делят на емкостные и пленочные. В емкостных аппаратах находится большой объем жидкости, интенсивно перемешиваемой в результате кипения. Состав образующегося пара близок к равновесному и определяется по ур-нию:

$$y_i = \alpha_{in}x_i / \sum_{k=1}^{n} \alpha_{kn}x_k = \alpha_{in}x_i / \left[1 + \sum_{k=1}^{n-1}(\alpha_{kn} - 1)/x_k\right], \qquad (6)$$

где n – число компонентов. Эти аппараты используют как для периодич., так и для непрерывной Д. В первом случае содержание низкокипящих компонентов в паре постепенно убывает, и средний состав дистиллята является промежуточным между составами паров, находящихся в равновесии с исходной смесью, и кубовым остатком. Во втором случае состав жидкости в аппарате практически идентичен составу кубового остатка, а состав дистиллята – составу равновесного с этой жидкостью пара. Поскольку дистиллят получается в результате парообразования из смеси конечного состава с наименьшим содержанием низкокипящих компонентов, в

емкостных аппаратах при непрерывной Д. достигается меньшая степень разделения смеси, чем при периодич. Д.

При расчете Д. n-компонентной смеси обычно задано распределение одного или неск. целевых компонентов между дистиллятом и кубовым остатком или относит. кол-во отгоняемого дистиллята. В общем случае имеется $2n-1$ неизвестных: $n-1$ значений x_{ip}, $n-1$ значений x_{ik} и $W_к$ или $W_д$. Для их определения при расчете периодич. Д. имеются n ур-ний материального баланса (для всего процесса в целом и для $n-1$ отдельных компонентов) и $n-1$ ур-ний (3), к-рые должны быть решены совместно с $n-1$ ур-ниями фазового равновесия (6). Следовательно, необходимо решить систему $2n-1$ ур-ний, из к-рых n ур-ний – алгебраические, а $n-1$ – интегральные. Аналит. решение такой задачи чрезвычайно сложно, поэтому расчеты выполняются численными методами. При этом приходится задаваться относит. содержанием всех компонентов в одном из продуктов разделения (дистилляте или кубовом остатке).

Наиб. простой метод – поинтервальный, к-рый заключается в совместном решении ур-ний, описывающих условия фазового равновесия, и ур-ний материального баланса (3) и (4), записанных в конечных разностях. Для одного интервала $\Delta W/W$ принимается определенное значение относит. изменения кол-ва дистиллируемой жидкости и последовательно вычисляется изменение ее состава, т. е. для каждого интервала находится изменение содержания всех компонентов Δx_i. В первом приближении состав пара y_i рассчитывается по ур-ниям (6) как равновесный с жидкостью, состав к-рой соответствует началу интервала. Расчет заканчивается при достижении заданного распределения целевых компонентов между дистиллятом и кубовым остатком. Состав дистиллята находится усреднением составов пара, получающегося во всех последовательных интервалах. Критерий правильности расчета – совпадение этого среднего состава дистиллята с найденным по ур-ниям материального баланса.

При непрерывной Д. n-компонентной смеси состав дистиллята, совпадающий с составом пара, образующегося при кипении кубовой жидкости ($x_{ip} = y_i$), вычисляется по ур-ниям (6), в к-рых x_i и x_k – содержания компонентов i и k в кубовом остатке. Т. обр., получается система $2n-1$ алгебраич. ур-ний, связывающих $2n$ величин: $W_д$, $W_к$, $n-1$ значений x_{ip} и $n-1$ значений x_{ik}. Чтобы сделать эту систему ур-ний определенной, достаточно задать любую из перечисл. величин. Ввиду нелинейности ур-ний (6) аналит. решение практически невозможно и приходится использовать численные методы. Д. многокомпонентных смесей рассчитывают с применением ЭВМ.

В пленочных аппаратах жидкость распределяется по пов-сти нагрева в виде пленки. По способу ее образования различают: аппараты с жидкостью, свободно стекающей по обогреваемой пов-сти (напр., по пов-сти труб) с помощью спец. распределит. устройств (рис. 2, *а, б*), а также с восходящим движением жидкости за счет силы трения на границе между жидкостью и паром, движущимся снизу вверх с достаточно большой скоростью; роторные – с жидкостью, «размазываемой» по внутр. пов-сти обогреваемого корпуса при вращении ротора с неподвижными или подвижными лопастями (рис. 2, *в*). По характеру относит. движения фаз пленочные аппараты подразделяют на прямо- и противоточные. Объем и время пребывания жидкости в пленочных аппаратах очень малы, поэтому они используются только для непрерывной Д. и особенно эффективны при перегонке термолабильных в-в и вязких р-ров.

Состав жидкости в пленочных аппаратах изменяется по высоте, что обусловливает изменение т-ры и состава пара. Жидкость и пар, проходящие через произвольное сечение аппарата, не находятся в равновесии и между ними происходит тепло- и массообмен. Скорость и влияние последних на результаты процесса определяются скоростями и характером относит. движения фаз. Ур-ние материального баланса для элемента высоты аппарата dh имеет вид:

$$d(Gy_i) = -d(Wx_i) = -y_i^p dG + K_{oy}\, a(y_i - y_i^p)\, dh, \qquad (7)$$

где G и W – расходы пара и жидкости, y_i^p – содержание компонента i в паре, находящемся в равновесии с жидкостью состава x_i, y_i – состав пара, проходящего через рассматриваемое сечение аппарата, K_{oy} – коэф. массопередачи, a – площадь пов-сти массообмена на единицу высоты аппарата.

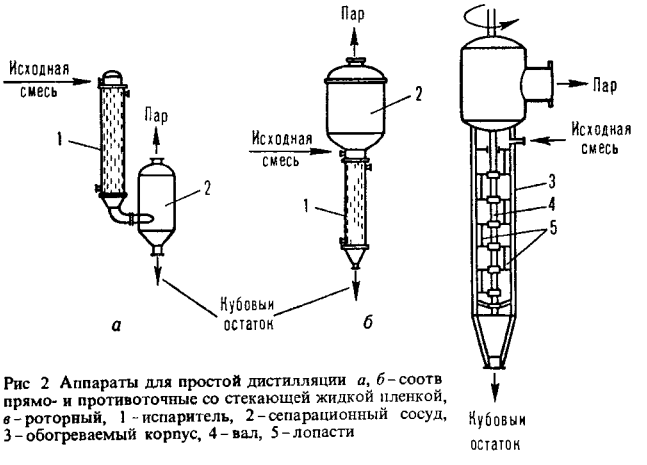


Рис 2 Аппараты для простой дистилляции *а, б* – соотв прямо- и противоточные со стекающей жидкой пленкой, *в* – роторный, 1 – испаритель, 2 – сепарационный сосуд, 3 – обогреваемый корпус, 4 – вал, 5 – лопасти

При немедленном отводе образующегося пара (тепло- и массообмен с жидкостью исключены) ур-ние (7) превращается в ур-ние простой Д. Поскольку $K_{oy} > 0$, знак второго слагаемого в правой части этого ур-ния зависит от характера относит. движения фаз. Вследствие преимуществ. превращения в пар относительно более летучих компонентов содержание их в жидкости постепенно снижается, и она обогащается относительно менее летучими компонентами. Соотв. уменьшается содержание низкокипящих компонентов в равновесном паре. Поэтому при одинаковом направлении движения жидкости и пара последний поступает в произвольное по высоте сечение аппарата с содержанием низкокипящих компонентов y_i, превышающим их содержание y_i^p в паре, равновесном с жидкостью, к-рая проходит через то же сечение. Из-за градиента концентраций $y_i - y_i^p$ возникают поток относительно более летучих компонентов из пара в жидкость и встречный поток относительно менее летучих компонентов из жидкости в пар. При большой скорости массообмена состав пара на выходе из аппарата приближается к равновесному с жидкостью конечного состава.

При встречном движении фаз через произвольное сечение аппарата проходит пар с меньшим содержанием низкокипящих компонентов, чем отвечающее равновесию с жидкостью в этом сечении. Поэтому благодаря массообмену из жидкости в пар переходят гл. обр. низкокипящие, а в противоположном направлении – высококипящие компоненты. В результате на выходе из аппарата пар по составу приближается к равновесному с исходной смесью, имеющей наиб. содержание низкокипящих компонентов, т. е. достигается дополнительное по сравнению с простой Д. разделение смеси.

Расход теплоты на простую Д. определяется по ур-нию теплового баланса. Площадь пов-сти нагрева испарителя находится из ур-ния теплопередачи с учетом изменения коэф. теплопередачи и разности т-р теплоносителя и кипящей жидкости с изменением ее состава во времени (при периодич. Д) или по высоте (при непрерывной Д.).

При Д. с дефлегмацией (конденсация преим. высококипящих компонентов при охлаждении смесей с целью их обогащения низкокипящими компонентами) связь состава пара y_i, поступающего из испарителя в дефлегматор (рис. 1), с составами возвращаемой жидкости (флегмы) $x_{iф}$ и пара $y_{iф}$, направляемого в конденсатор, определяется конструкцией и режимом работы дефлегматора. Обычно принимают, что

выходящие из него жидкость и пар находятся в равновесии. Тогда взаимосвязь $x_{i\text{ф}}$ и $y_{i\text{ф}}$ описывается ур-нием (6), а кол-ва и состава жидкости в аппарате – ур-нием (4), в к-рое вместо y_i подставляют $y_{i\text{ф}}$. Большая, чем при простой Д., степень разделения смеси достигается благодаря частичной конденсации пара, образующегося в испарителе, и соответствующего увеличения расхода теплоты.

Для отгонки из смесей высококипящих в-в с целью понижения т-ры процесса используют Д. с водяным паром или инертным газом. Она основана на законе Дальтона, согласно к-рому давление паров над смесью p равно сумме парциальных давлений паров компонентов. Если отгоняемое в-во А не смешивается с водой, то $p = p_A^0 + p_в(p_A^0$ – давление пара чистого в-ва А при т-ре процесса, $p_в$ – давление водяного пара), т. е. общее давление является линейной ф-цией $p_в$, и в-во А можно отгонять при любой т-ре, варьируя относит. расход водяного пара или инертного газа $G_{уд}$. Последний определяется соотношением:

$$G_{уд} = p_в M_в / p_A^0 M_A \varphi, \qquad (8)$$

где $M_в$ и M_A – мол. масса воды (инертного газа) и отгоняемого в-ва, $\varphi < 1$ – степень насыщения водяного пара или инертного газа парами отгоняемого в-ва по сравнению с равновесной степенью насыщения. При Д. в токе водяного пара образуется паровая смесь, к-рая затем конденсируется и охлаждается. Конденсат разделяется в сепараторе на отогнанный компонент и воду. Целевой продукт выделяется из конденсата тем легче и полнее, чем меньше его р-римость в воде. Если она значительна, приходится отгонять из воды целевой продукт и подвергать его осушке (применяют и др. способы, напр. высаливание). Эти затруднения отпадают при использовании инертного газа. Однако усложняется выделение отгоняемого в-ва из образующейся парогазовой смеси вследствие необходимости охлаждения ее до низкой т-ры, а нагревание и охлаждение газа требуют применения теплообменных аппаратов с большой площадью пов-сти из-за низких коэф. теплоотдачи от стенки к газу и от газа к стенке. Поэтому данный метод применяется, когда Д. под вакуумом затруднительна или невозможна и проводится в емкостных аппаратах, снабженных барботажными устройствами для равномерного распределения пара или газа в объеме жидкости.

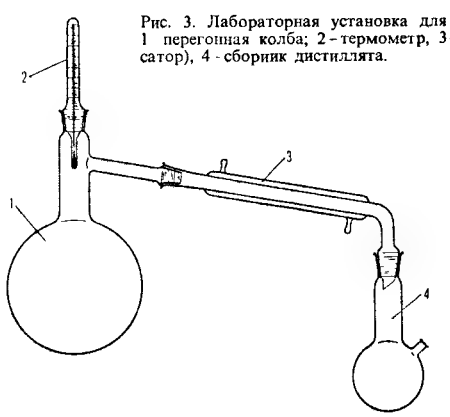


Рис. 3. Лабораторная установка для простой дистилляции: 1 перегонная колба; 2 – термометр, 3 – холодильник (конденсатор), 4 - сборник дистиллята.

При простой Д. контролируются кол-во жидкости в аппарате, т-ра ее кипения, по к-рой судят о составе, и скорость отгонки дистиллята. Регулируемые параметры – кол-во исходной смеси, расходы теплоносителя, подаваемого в дистилляц. аппарат, и хладагента, используемого для конденсации отгоняемого пара и охлаждения конденсата. При Д. в токе водяного пара регулируется также его расход. При непрерывной Д. регулируемыми параметрами, кроме перечисленных, являются расходы исходной смеси и продуктов разделения. При Д. с дефлегмацией дополнительно регулируется расход флегмы путем изменения расхода хладагента, поступающего в дефлегматор.

В лаб. практике применяют все способы Д. Конструкции приборов, изготовляемых обычно из стекла, весьма разнообразны и выбор их определяется гл. обр. физ.-хим. св-вами, и кол-вом разделяемой смеси. Для Д. смесей в кол-вах от неск. мг до 1 г используют капилляры, трубки с шарообразными расширениями и маленькие колбы. При большем кол-ве исходной смеси применяют, как правило, аппараты в виде колб соответствующих размеров. Типичная лаб. установка для Д. при атм. давлении показана на рис. 3.

Простую Д. используют в хим., лесохим., фармацевтич. и др. отраслях пром-сти для грубого разделения смесей на фракции, когда не предъявляются высокие требования к чистоте получаемых продуктов, а также для очистки жидких смесей от нелетучих или малолетучих примесей; в металлургии – для отгонки из руд или рудных концентратов летучих металлов (напр., Hg и Zn). Д. с дефлегмацией применяют в нефтепереработке и лаб. практике, Д. с водяным паром – в хим., нефтехим., парфюм. и др. отраслях пром-сти для отгонки высококипящих компонентов из вязких смесей, содержащих значит. кол-ва твердых или малолетучих жидких в-в.

Молекулярная дистилляция. Основана на зависимости скорости испарения в-ва от его мол. массы при т-рах ниже т-ры кипения жидкости и низких давлениях ($< 0{,}13$ Па). При таких давлениях длина своб. пробега молекул соизмерима с расстоянием между пов-стями испарения жидкости и конденсации пара. При этом молекулы соударяются относительно редко и движутся практически независимо друг от друга, а расход и состав паровой смеси определяется скоростями испарения отдельных компонентов. Скорость испарения чистого в-ва с мол. массой M при т-ре T рассчитывается по ур-нию Кнудсена – Ленгмюра:

$$G = 0{,}43 \cdot 10^{-3} p / \sqrt{M/T}, \qquad (11)$$

где p - давление пара в-ва при т-ре жидкости. Скорость испарения компонента смеси меньше, чем чистого в-ва, и пропорциональна его мол. доле в смеси. При этом:

$$\alpha_{ik} = (y_i/x_i):(y_k/x_k) = (p_i^0/p_k^0)\sqrt{M_k/M_i}, \qquad (12)$$

т. е., в отличие от условий разделения смесей с помощью обычной Д., α_{ik} зависит не только от давлений паров чистых компонентов при т-ре процесса, но и от их мол. массы. Это позволяет разделять смеси, используя различие мол. масс компонентов при относительно низких т-рах.

Процесс включает перенос молекул испаряющегося компонента из объема жидкости к пов-сти испарения, испарение молекул, перенос их в объеме паровой фазы от пов-сти испарения к пов-сти конденсации и конденсацию. Поскольку при молекулярной Д. жидкость не кипит, перемешивание паровыми пузырями, характерное для обычной Д., отсутствует, и перенос в-ва в объеме жидкости осуществляется преим. путем мол. диффузии. Т. к. этот процесс более медленный, чем испарение с пов-сти, жидкость со стороны пов-сти обедняется относительно более летучими компонентами и в ней возникает градиент концентраций, что ухудшает условия разделения смеси. Для предотвращения этого уменьшают толщину слоя жидкости и обеспечивают ее перемешивание.

Скорость испарения молекул с пов-сти жидкости определяется ее т-рой: чем она выше, тем больше давление пара и скорость испарения. Однако при увеличении давления пара уменьшается длина своб. пробега молекул и возрастает частота их соударений, что приводит к снижению эффективности разделения смеси. С целью ее повышения Д. проводят при давлениях более высоких, чем те, при к-рых молекулы достигают пов-сти конденсации без соударений. Каждой смеси отвечает определенная оптим. т-ра, при к-рой достигается наиб. степень разделения. Для оценки последней используют представление о теоретич. мол. тарелке, под к-рой понимается устройство, обеспечивающее получение дистиллята с относит. содержанием компонентов, соответствующим соотношению скоростей их испарения при данной т-ре, а состав жидкости во всем ее объеме одинаков, т. е. жид-

кость идеально перемешана. В производств. условиях при однократном испарении степень разделения колеблется от 0,3 до 0,95 теоретич. тарелки. Конденсация на охлаждаемой пов-сти не является лимитирующей стадией процесса, т. к. т-ра этой пов-сти поддерживается как минимум на 30–40 °С ниже т-ры жидкости.

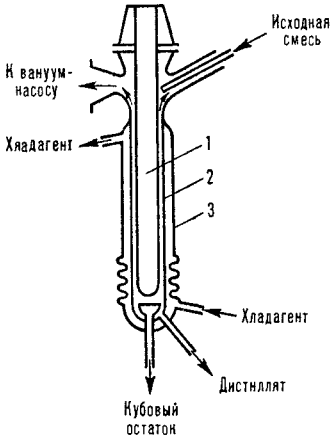


Рис. 4. Аппарат для молекулярной дистилляции: 1, 2 – внутренняя обогреваемая и внешняя охлаждаемая трубки; 3 – рубашка.

В аппарате для молекулярной Д. (рис. 4) исходная смесь распределяется в виде пленки на наружной пов-сти внутр. трубки, к-рая обогревается подаваемым в нее теплоносителем. На расстоянии 10–30 мм от этой трубки находится трубка, снабженная рубашкой, в к-рую подается хладагент. Кубовый остаток и дистиллят, полученный на охлаждаемой пов-сти, отводятся снизу. Для поддержания требуемого остаточного давления рабочее пространство аппарата соединено с вакуумной системой. По способу создания пленки различают аппараты со стекающей жидкостью и центробежные (пром. – с ротором диаметром до 3 м), позволяющие перерабатывать за 1 ч от микроколичеств до 1 т смеси. Для повышения эффективности разделения дистилляц. аппараты могут снабжаться двумя или более конденсаторами, работающими при разл. т-рах, что дает возможность разделять смесь на неск. фракций. Применяют также многоступенчатые противоточные аппараты, степень разделения смеси в к-рых во много раз больше, чем в одноступенчатых.

Рабочие параметры процесса: контролируемые – расход исходной смеси, скорость отгонки дистиллята, т-ра испаряющейся жидкости, т-ра хладагента, используемого для охлаждения пов-сти конденсации, и давление, регулируемые – расходы исходной смеси, теплоносителя и хладагента.

В лабораториях используют периодическую Д. для разделения небольших кол-в (несколько мг) смесей термически стойких в-в и непрерывную Д. для перегонки значит. кол-в (десятки и сотни г) термолабильных в-в. В первом случае аппаратом обычно служит обогреваемая колба с внутренним или выносным конденсатором, во втором – цилиндрич. испаритель (трубка) с конденсатором, снабженным охлаждающей рубашкой.

Молекулярную Д. применяют для разделения и очистки смесей малолетучих и термически нестойких в-в, напр. при выделении витаминов из рыбьего жира, растит. масел и в произ-ве вакуумных масел. См. также *Дистилляция нефти, Ректификация.*

Лит.: Коган В. Б., Теоретические основы типовых процессов химической технологии, Л., 1977; Гельперин Н. И., Основные процессы и аппараты химической технологии, кн. 1-2, М., 1981. *В. Б. Коган.*

ДИСТИЛЛЯ́ЦИЯ НЕ́ФТИ (перегонка нефти), разделение ее на отдельные фракции (дистилляты) с разл. температурными интервалами выкипания путем испарения с послед. дробной конденсацией образующихся паров. Д. н. – тепло- и массообменный процесс, обычно многоступенчатого испарения сырья с *ректификацией* полученной парожидкостной смеси на каждой ступени – ректификац. колонне и отводом из нее теплоты, как при *дистилляции* любой жидкой смеси. Многоступенчатость процесса обусловлена сложным углеводородным составом нефти, выкипающей на 80–90% по массе в интервале 30–550 °С. Для выделения при Д. н макс. кол-ва дистиллятов без изменения их прир. состава, т. е. без термич. деструкции углеводородов и орг. соед. содержащих гетероатомы, как правило, применяют неск. ступеней, в к-рых процесс проводят при разных т-рах и давлениях. Иногда для повышения степени разделения нефтяных фракций перегонку часто осуществляют, обогащая полученный дистиллят дополнительно путем дефлегмации, при к-рой его снова испаряют, частично конденсируют высококипящие компоненты, возвращая их в виде флегмы в кипящую нефть, и обогащают таким образом низкокипящими компонентами.

Дистилляции подвергают предварительно подготовленную нефть: на нефтепромыслах отделяют попутные нефтяные газы, мех. примеси, воду (до остаточного содержания 0,5–1% по массе) и растворенные в ней минер. соли (100–1800 мг/л), на нефтеперерабатывающих заводах глубоко обезвоживают (не более 0,2%) и обессоливают (не более 3 мг/л), а легкое сырье одновременно стабилизируют – выделяют пропан-бутановую, а иногда и пентановую фракции углеводородов для снижения их потерь при перегонке нефти.

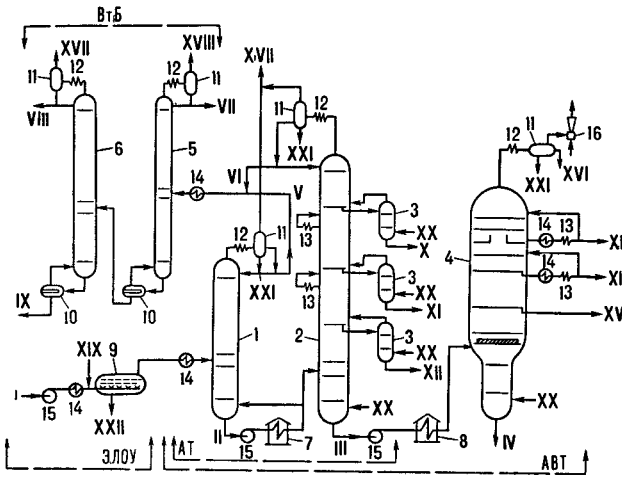
Схемы промышленных установок. Первые в мире пром. установки Д. н. были построены в России: на р. Ухте Ф. Прядуновым (1745), с кубами периодич. действия – на Северном Кавказе в районе Моздока братьями Дубиниными (1823), трубчатая непрерывного действия (техн. принципы ее используются и поныне) – в Баку В. Г. Шуховым и С. П. Гавриловым (1890).

Различают три принципиальных типа установок Д. н.: АТ – **атмосферные трубчатые**, в к-рых процесс проводят под давлением неск. выше атмосферного (150–400 кПа), отбирая только светлые дистилляты, кипящие до 350 °С; АВТ – **атмосферно-вакуумные трубчатые**, в к-рых процесс осуществляют сначала на ступени АТ, затем остаток, кипящий выше 350 °С, снова нагревают и при низком давлении (5–15 кПа) отбирают дистилляцией фракции, выкипающие до 500–540 °С; **комбинированные**, в к-рых блок АВТ совмещают с блоком электрообессоливания (ЭЛОУ) сырья (см. *Обезвоживание и обессоливание нефти*) и вторичной дистилляцией на более узкие фракции дистиллятов первичной перегонки.

Упрощенная схема установки ЭЛОУ – АВТ приведена на рис. Нефть подают насосом через блок ЭЛОУ в теплообменники, где нагревают до 200–220 °С (доля паровой фазы 10–15% по массе), и направляют в колонну 1 (диаметр до 4,5 м, давление 300–400 кПа, 20–25 тарелок), из к-рой отбирают сверху в парах (105–115 °С) легкую бензиновую фракцию и углеводородный газ. Из ниж. части этой колонны отбензиненную нефть (230–240 °С) прокачивают через трубчатую печь 7, нагревают в ней до 350–365 °С (доля паровой фазы 45–55%) и подают в основную атм. колонну 2 (диаметр до 7 м, давление 120–160 кПа, 40–50 тарелок). Из верх. ее части в парах (115–125 °С) отбирают бензин (VI), в виде боковых дистиллятов через отпарные колонны 3 – керосин (X), зимнее дизельное топливо (XI) и компонент летнего дизельного топлива (XII). Смесь сконденсир. паров бензинов из колонн 1 и 2 после нагревания до 80–100 °С поступает в колонну стабилизации 5 (диаметр до 2 м, давление 700–800 кПа, 40 тарелок), где из нее сверху (60–70 °С) выделяют легкие углеводороды в газовой фазе (C_1—C_3) и в сжиженном состоянии (C_3—C_4). Стабильный бензин в колонне 6 (диаметр до 2,8 м, давление 300 кПа, 30 тарелок) разделяют на легкий головной погон и бензиновую фракцию (85–150 °С) для каталитич. риформинга.

Остаток (мазут) из ниж. части колонны 2 – фракцию с т-рой 315–330 °С, кипящую выше 350 °С, прокачивают через печь 8, где нагревают до 400–410 °С (доля паровой фазы 60–65%), и направляют в вакуумную колонну 4 (диаметр до 10 м, давление в верх. части 6–8 кПа, 18–14 тарелок). В качестве боковых дистиллятов в ней получают вакуумные газойли – легкий (XIII), средний (XIV) и тяжелый (XV) – исходные продукты в произ-ве масел или сырье для каталитич. крекинга (смесь потоков XIV и XV). В этом случае

легкий газойль используют как компонент дизельных топлив в смеси с потоком XII. Давление в вакуумной колонне снижают эжектором, откачивающим смесь легких углеводородных газов (образуются в кол-ве 0,1–0,2% при нагреве в печи 8 мазута за счет частичного его разложения) и воздуха, подсасываемого через неплотности системы. Пары легких газойлевых фракций (70–90 °С), выходящие в небольшом кол-ве из верх. части колонны в смеси с водяным паром, конденсируются до эжектора в аппарате 12. В колонны 2–4 под ниж. тарелки в качестве инертного отпаривающего агента подают перегретый водяной пар (соотв. 1,5, 1,0 и 0,8% в расчете на сырье). Для создания градиентов т-р и концентраций по высоте колонн теплоту отводят на верх. тарелках испаряющимся, «острым» орошением – флегмой (колонны 1, 2, 5, 6) либо неиспаряющимся, циркуляционным (колонна 4). Кроме того, в колоннах 2 и 4 с помощью циркуляц. орошения теплота отводится на промежут. тарелках. Мощность современных ЭЛОУ – АВТ, работающих по описанной схеме, составляет 6–8 млн. т перерабатываемого сырья в год.



Принципиальная схема комбинированной установки электрообессоливания и дистилляции нефти (регенерация горячих потоков теплоты не показана) 1–6 – ректификационные колонны соотв отбензинивающая, атмосферная, отпарные, вакуумная, стабилизационная и вторичной перегонки бензина, 7–8 – соотв атмосферная и вакуумная трубчатые печи, 9 – электродегидратор, 10 – кипятильники, 11 – сепараторы, 12 – конденсаторы, 13 – холодильники; 14 – теплообменники. 15 – насосы, 16 – эжектор; АТ, АВТ – соотв атмосферная и атмосферно-вакуумная трубчатые установки, ВтБ – блок вторичной перегонки бензина, ЭЛОУ – блок электрообессоливания, I, II – соотв сырая и отбензиненная нефть, III – мазут, IV – гудрон, V – VIII – бензиновые фракции соотв легкая (начало кипения 85 °С), головка (кипит при 85 °С), 60–150 °С и 85–150 °С, IX – сжиженный газ (пропан-бутановая фракция, C_3–C_4), X – керосин (150–230 °С), XI – зимнее дизельное топливо (180–320 °С), XII – компонент летнего дизельного топлива (240–360 °С), XIII – XV – соотв легкий (270–360 °С), средний (325–460 °С) и тяжелый (380–510 °С) вакуумный газойли XVI – компонент легкого газойля, XVII, XVIII – соотв газ низкого (C_1 C_4) и высокого (C_1–C_3) давлений, XIX – деэмульгатор, XX – водяной пар, XXI – конденсат, XXII – вода и минеральные соли

Нефти, поступающие на дистилляцию, существенно различаются по составу, что в значит. степени определяет схему процесса и его режим по ступеням испарения. Приведенная схема целесообразна для перегонки, напр., самотлорской и ромашкинской нефтей с высоким выходом светлых дистиллятов и бензина. В случае дистилляции озексуатской нефти, содержащей большое кол-во парафинов (до 19%), в схеме может отсутствовать колонна 1, а при перегонке высоковязкой (до 125 мм^2/с) нефти п-ова Бузучи (Мангышлакский район) – также колонны 5 и 6, т. к. в этой нефти очень мало бензиновых фракций.

Осн аппараты дистилляц. установок – ректификац. колонны, трубчатые печи и теплообменные аппараты. В ректификац. колоннах обеспечивается четкость разделения целевых фракций нефти, определяющая комплекс их физ.-хим. св-в. Четкость разделения зависит в осн. от двух факторов – числа тарелок, на к-рых пары контактируют с жидкостью, стекающей им навстречу, и кратностью орошения. В колоннах АВТ используют преим. клапанные и ситчатые с отбойными элементами тарелки. В вакуумных колоннах, где при остаточном давлении в верх. части 6–7 кПа перепад давлений на тарелках до места ввода сырья не должен превышать 5–6 кПа (для обеспечения макс. испарения нефти), вместо тарелок применяют регулярные насадки, обладающие малым гидравлич. сопротивлением (2–3 кПа) при высокой эффективности контакта. Отличит. особенность вакуумных колонн – наличие в зоне ввода питания (мазута) мощных сепарирующих устройств, отделяющих паровую фазу от капель жидкости с целью предотвращения попадания смолисто-асфальтеновых в-в в дистилляты XIV и XV.

Трубчатые печи АВТ – крупные теплогенерирующие агрегаты мощностью 30–40 МВт. Нагреваемые в них среды движутся по трубчатому змеевику (диаметр труб 150–200 мм) в неск. потоков. Теплонапряженность труб в топочной зоне достигает 45–55 (печь 7) и 20–25 (печь 8) кВт/м^2. Гидравлич. сопротивление трубопровода, соединяющего печь 8 с вакуумной колонной, должно быть минимальным (обычно 10–15 кПа), чтобы обеспечить макс. испарение мазута в печи. Это достигается при скорости потока в трубопроводе не выше 150 кг/(м^2·с) и его приведенной длине не более 50 м. Важную роль в Д. н. играют теплообменные аппараты, в к-рых регенерируется теплота горячих конечных продуктов, расходуемая на подогрев исходной нефти, что обеспечивает снижение затрат топлива в печах. Расход его на совр. установках АТ и АВТ составляет соотв. 15–18 и 22–25 кг/т нефти.

Аналит. контроль работы дистилляц. установок включает стандартные методы определения типичных характеристик качества осн. дистиллятов в лаб. условиях, а также в производств. потоках для получения непрерывной информации в системах автоматич. управления процессом. Важный показатель продуктов – фракционный состав. к-рый устанавливают простой перегонкой и по к-рому судят также о четкости разделения смежных дистиллятов. Для характеристики детализир. состава нефти и ее дистиллятов используют фракционный состав по истинным т-рам кипения (ИТК), определяемый путем ректификации. Лаб. дистилляцию широко применяют и как метод получения узких фракций нефти для решения исследоват. задач.

Работа технол. установок в значит. степени автоматизирована. Напр., автоматически регулируются т-ры паров в верх. части колонн, горячих потоков на выходе из печей, расходы большинства промежут. потоков и стабильность отбора конечных дистиллятов при заданных показателях их качества. Для автоматич. управления Д. н. интенсивно внедряется вычислит. техника, напр. управляющие ЭВМ. Это позволяет проводить процесс на всех стадиях в оптимальном режиме, обеспечивающем макс. возможный выход дистиллятов при миним. затратах энергии.

Характеристики целевых продуктов. Ассортимент и качество конечных продуктов Д. н. определяются хим. составом нефти и четкостью ректификации дистиллятов. В табл. приведены усредненные характеристики продуктов дистилляции нефтей нек-рых месторождений СССР на комбинир. установках. Из легких нефтей топливного типа получают сжиженный углеводородный газ (преим. пропан-бутановую фракцию), бензин, керосин, дизельное топливо, вакуумные газойли и гудрон. Все эти продукты обычно служат сырьем для вторичных процессов нефтепереработки. При произ-ве из нефтей в качестве целевых продуктов гл. обр. смазочных масел в блоке АТ получают те же продукты, в вакуумной колонне – масляные дистилляты (фракции, выкипающие в пределах 350–420 и 420–500 °С) и гудрон, к-рые после многоступенчатой очистки (деасфальтизация, селективное обессмоливание, депарафинизация, гидроочистка) превращают в базовые дистиллятные и остаточные масла – компоненты товарных масел.

Совершенствование процесса. Дальнейшее развитие Д. н. обусловлено необходимостью углубления переработки обычных нефтей и вовлечения в нее высоковязких смолисто-

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ДИСТИЛЛЯЦИИ НЕФТИ

Показатель	Бензин (V)			Бензин (V + VI)			Керосин (X)			Дизельное топливо (XI) [компонент (XII)]		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Выход (в расчете на сырье), % по массе	3,5	7,8	6,4	10,8	18,5	16,0	9,3	12,5	9,8	18 (4,8)	19,6 (6,8)	18,5 (3,8)
Плотность, г/см^3	0,675	0,646	0,658	0,744	0,718	0,708	0,781	0,789	0,780	0,815 (0,826)	0,832 (0,851)	0,830 (0,853)
Вязкость (при 20 °С), мм^2/с							1,26	1,36	1,31	4,0	4,4	4,1
Пределы кипения, °С	32–85	35–82	30–85	38–150	43–155	38–143	140–235	135–230	150–225	180–310 (240–360)	175–320 (255–350)	185–320 (252–355)
Т. заст., °С										−18	−26	−25
Октановое число				54	56	50						
Цетановое число										58	59	52
Содержание, % по массе												
ароматич. углеводородов							17,0	20,0	19,6			
серы				0,006	0,014	0,02	0,03	0,04	0,14	0,1	0,3	1,04

Показатель	Легкий вакуумный газойль (XIII)			Средний вакуумный газойль (XIV)			Тяжелый вакуумный газойль (XV)			Гудрон (IV)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Выход, % по массе	2,5	3,1	2,7	14,8	16,8	10,0	7,5	7,1	11,5	32,3	15,6	27,6
Плотность, г/см^3	0,831	0,860	0,859	0,846	0,900	0,898	0,890	0,946	0,918	0,905	0,995	0,984
Пределы кипения, °С	290–365	275–360	270–355	340–450	388–460	325–415	380–510	405–508	390–505	480	485	480
Коксуемость, % по массе				0,04	0,41	0,35	0,15	0,60	0,85	4,0	12,5	14,5
Содержание, % по массе												
смол				1,4	3,0	2,5	3,2	5,2	4,5	4,0	12,5	14,5
серы	0,1	0,38	1,32	0,10	1,28	1,86	0,16	1,70	1,89	0,3	2,4	2,8
металлов	–			–	–		–	$1{,}2\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-6}$	$8\cdot10^{-5}$	–

Примечание. Месторождения: 1 – Озексуатское, 2 – Самотлорское, 3 – Ромашкинское; обозначения продуктовых потоков соответствуют приведенным на рисунке.

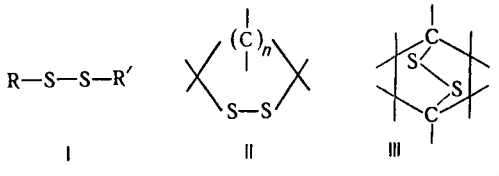
асфальтеновых нефтей (см., напр., *Нефтепереработка*). Повышение эффективности использования обычных нефтей (плотн. менее 0,95, содержание фракций, выкипающих до 350 °С, более 35%) достигается, во-первых, углублением отбора вакуумных дистиллятов (фракция 550–580 °С), во-вторых, комбинированием Д. н. с вторичными процессами нефтепереработки. Для углубления отбора дистиллятов применяют след. способы: понижение остаточного давления в секции ввода сырья колонны 4 (см. рис.) за счет применения насадок; доиспарение гудрона без дополнит. подогрева в отпарной колонне низкого давления (4–6 кПа), размещенной в ниж. части колонны 4; введение в мазут активирующих добавок (высокоароматизир. тяжелых фракций), что способствует повышению выхода вакуумного газойля.

Комбинирование Д. н. со вторичной переработкой дистиллятов в топлива и масла – осн. перспективное направление создания энерго- и ресурсосберегающих технологий. Для этого предлагается совмещать вакуумную перегонку мазута с гидроочисткой и каталитич. крекингом дистиллятов и висбрекингом гудрона. Интересный путь энерго- и ресурсосбережения – жесткое сочетание работы установок АТ и гидроочистки светлых нефтяных фракций (т. наз. гидродистилляция); процесс проводят в едином циркуляционном контуре по водороду (в блоке АТ водород – испаряющий агент, в блоке гидроочистки – реагент).

В перспективе ожидается резкое сокращение мировой добычи обычных нефтей и наращивание добычи высоковязких (плотн. более 0,95, вязкость при 80 °С превышает 900 мм^2/с, содержание фракций, выкипающих до 260 °С, не более 3–5%), а также *битуминозных песков*. Дистилляция тяжелых нефтей потребует перехода от схем АВТ к новым технол. схемам, основанным гл. обр. на комбинировании процессов. Одна из таких схем Д. н. в присут. циркулирующего в ступени АТ легкого углеводородного р-рителя с послед. вакуумной перегонкой мазута и коксованием гудрона. Др. схема – совмещение гидродистилляции с глубокой вакуумной перегонкой мазута, крекингом вакуумных дистиллятов и коксованием гудрона.

Лит. Гуревич И. Л., в кн.: Технология переработки нефти и газа, ч. 1, 3 изд., М., 1972; Александров И. А., Перегонка и ректификация в нефтепереработке, М., 1981; Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей, М., 1984; Горная энциклопедия, т. 3, М., 1987, с. 472–73. *А. К. Мановян*

ДИСУЛЬФИ́ДЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ (диорганилдисульфиды), содержат в молекуле два связанных друг с другом атома серы. Орг. дисульфиды (Д.) можно рассматривать как производные дисульфана H_2S_2. Различают ациклич. (ф-ла I), моноциклич. (II) и полициклич. Д. (напр., III).



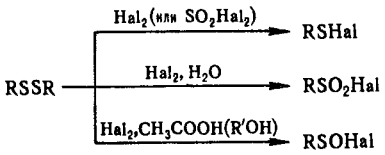
I II III

Алифатич. Д. типа I наз. также дитиаалканами, типа II – 1,2-дитиациклоалканами, III – эпидитиациклоалканами.

Наиб. практич. значение имеют Д. типа I. Алифатич. соед. этой группы – высококипящие дурнопахнущие маслянистые жидкости, сильно преломляющие свет; ароматич. соед. – кристаллы. Длина связи S—S ок. 0,2 нм, барьер вращения вокруг этой связи до 67 кДж/моль, угол CSS ок. 103°, двугранный (диэдральный) угол CS—SC 80–100°. Энергия диссоциации дисульфидной связи ок. 293 кДж/моль, максимум поглощения – в области длин волн 245–325 нм, частота валентных колебаний – в интервале 500–800 см$^{-1}$. Д. типа I не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях.

Хим. св-ва Д. определяются низкой прочностью дисульфидной связи. Мн. восстановители, напр. $NaHSO_3$, гидриды металлов, атомарный H, легко восстанавливают Д. до тиолов. Восстановит. расщепление связи S—S вызывают также горячая вода под давлением, OH^- (особенно легко – в присут. солей тяжелых металлов) и CN^-, монотиофосфорная к-та, третичные фосфины, нек-рые тиолы, тио- и дитиогликоли. В кислых средах Д. восстанавливаются на ртутном катоде при потенциале до −2 В. Триалкилфосфиты десульфируют Д. до моносульфидов. Д. окисляются пероксидами или пероксокислотами до сульфокислот RSO_3H, сульфиновых к-т RSO_2H, тиосульфинатов RS(O)SR′, тиосульфатов RSO_2SR', α-дисульфонов RSO_2SO_2R'. При УФ облучении Д. образуют тиильные радикалы RS$^\cdot$.

Д. легко взаимод. с Cl_2, Br_2 и сульфурилгалогенидами по схеме:



R – алкил, арил, алкенил, алкинил, аралкил, гетерил; R′ – алкил

Д. получают: окислением тиолов, напр. O_2, I_2, H_2O_2; р-цией алкилгалогенидов или солей диазония с Na_2S_2; щелочным гидролизом (в присут. O_2 или I_2) солей изотиурония $RSC(=NH)NH_2 \cdot HHal$, ксантогенатов ROC(S)SNa и солей Бунте $RSSO_3M$; взаимод. диалкил- и диарилсульфидов с серой и др. способами.

Ряд ароматич. Д. типа I получают сплавлением анилина или его производных с серой, из S_2Cl_2 и ароматич. соед. по р-ции Фриделя – Крафтса.

Для анализа Д. их предварительно восстанавливают до тиолов; для качеств. обнаружения используют р-цию тиолов с нитропруссидом Na. Определяют Д. амперометрич. титрованием р-рами $AgNO_3$, $HgCl_2$ или ртутьорг. соединений. Наиб. чувствительный метод – флуориметрический при помощи меркуриацетата флуоресцеина.

Д. используют для получения пестицидов, мед. препаратов, красителей, в орг. синтезе.

Дисульфидные связи содержатся в молекулах мн. белков, нек-рых прир. низкомолекулярных биологически активных соед. (напр., в цистине, липоевой к-те). К прир. Д. типа III относятся спородесмины и нек-рые антибиотики.

Д. средне- или малотоксичны для теплокровных. В ряду Д. типа I токсичность снижается с увеличением мол. массы. См. *Диметилдисульфид, Дитианы, Дитиоланы, Тетурам.*

Лит Оаэ Сигэру, Химия органических соединений серы, пер с япон , М , 1975; Торчинский Ю М , Сера в белках, М , 1977, Общая органическая химия, пер с англ , т. 5, М , 1983, с 445–59. *А Ф Коломиец, Н Д Чкаников*

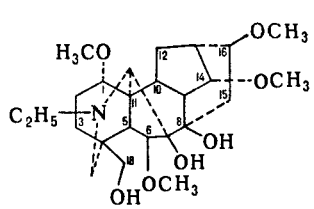
ДИТЕРПЕ́НОВЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ (аконитовые алкалоиды), найдены в растениях семейств Ranunculaceae (лютиковые), Garryaceae, Rosaceae (розоцветные), Compositae (сложноцветные), Escaloniaceae. Наиб. богаты ими растения родов Aconitum (аконит), Delphinium (живокость) и Garrya (гаррия). Выделено ок. 200 представителей Д. а., к-рые разделяются на алкалоиды C_{19} и C_{20}, имеющие в молекулах скелеты соотв. ликоктонина (ф-ла I) и пергидрофенантрена (как, напр., в атизине – ф-ла II).

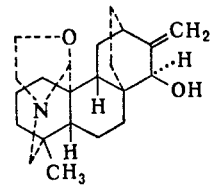
Более распространены C_{19}-алкалоиды, к к-рым относятся и т.н. модифицированные алкалоиды типа гетератизина (III) и лаппаконитина (IV). C_{19}-Алкалоиды встречаются в природе в виде аминоспиртов и сложных эфиров уксусной, бензойной, вератровой, антраниловой и др. к-т. Как правило, кислотные остатки находятся в положениях 6, 8, 14 или 18. Д. а., содержащие сложноэфирные связи, обычно более токсичны. Часто все C_{19}-алкалоиды подразделяют на типы аконитина (V) и ликоктонина. Алкалоиды типа V в результате пиролиза образуют продукты, по к-рым их можно идентифицировать. Для алкалоидов типа I характерны р-ции α-диолов – пинаколиновая перегруппировка, окисление KIO_4 и т. д.

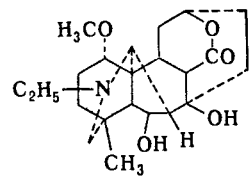
C_{20}-Алкалоиды очень разнообразны по структуре. Обычно их подразделяют на типы атизина (II), веатхина (VI) и дельнудина (VII). Встречаются Д. а. и др. строения, напр. зонгорин (VIII), гетизин (IX), стафизин (X). C_{20}-Алкалоиды типа II легко изомеризуются в соед. типа изоатизина (XI) и наоборот. Характерная особенность этих пар – существенное различие в их основности. соед. типа (XI), как правило, менее основны

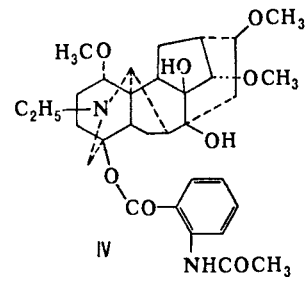
Осуществлен полный синтез нек-рых Д. а. В природе они образуются, вероятно, из тетрациклич. или пентациклич. дитерпенов и β-этаноламина, метиламина или этиламина C_{20}-Алкалоиды – биогенетич предшественники C_{19}-алкалоидов

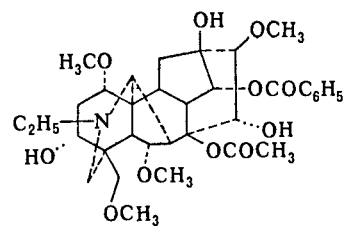
Среди Д. а. обнаружены соед. с противоаритмич., местноанестезирующими, спазмолитич., противовоспалит., психо-

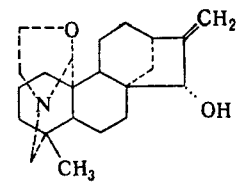

I

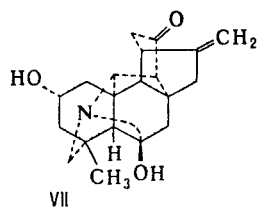

II

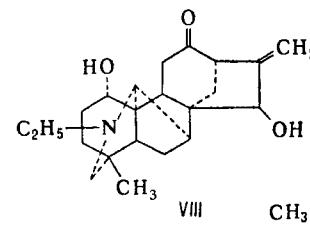

III

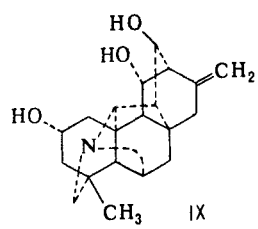

IV

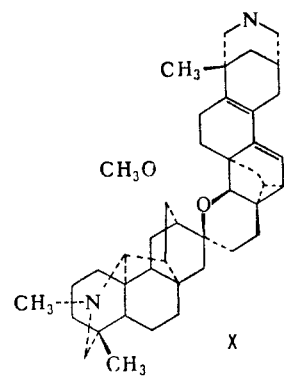

V

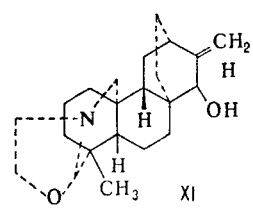

VI


VII


VIII


IX


X


XI

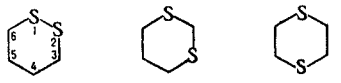
стимулирующими, аритмогенными св-вами. На их основе созданы лек. ср-ва курареподобного действия

Наиб изучен среди Д а. аконитин· т пл 202–203 °С, $[\alpha]_D$ +19° (хлороформ), раств в хлороформе, умеренно – в этаноле, ацетоне, плохо – в диэтиловом эфире, бензоле. Это одно из наиб. токсичных соед., выделенных из растений (см.

также *Яды растений*). Летальная доза для человека при приеме внутрь 2,5 мг. Используется в фармакологии для получения модели аритмии сердца; входит в состав аскофита – раздражающе-отвлекающего ср-ва, применяемого при радикулитах, ревматизме, невралгиях.

Лит Pelletier S W, Keith L. H., Chemistry of the alkaloids, N Y, 1970, p 503-47. *М С Юнусов*

ДИТИА́НЫ, мол. м. 120,24. Различают 1,2-, 1,3- и 1,4-Д. (ф-лы соотв. I–III).



I II III

Д.– кристаллы со слабым запахом; перегоняются с водяным паром, возгоняются. Раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде. Молекулы имеют неплоскую конформацию (форма «кресла»).

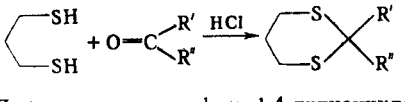
Для 1,2-Д. (тетраметилендисульфид, 1,2-дитиациклогексан) т. пл. 30–42 °С, т. кип. 186 °С, n_D^{32} 1,5750. Поглощает УФ излучение в области 286 нм, его замещенные – в области 200–350 нм. Проявляет те же хим. св-ва, что и линейные орг. дисульфиды (см. *Дисульфиды органические*). В присут. катализаторов и при УФ облучении полимеризуется с образованием линейных и сшитых полимеров. 1,2-Д. впервые синтезирован из 1,4-дибромбутана по схеме:

$$Br(CH_2)_4Br \xrightarrow{2Na_2S_2O_3} NaO_3SS(CH_2)_4SSO_3Na \xrightarrow{CuCl_2} I$$

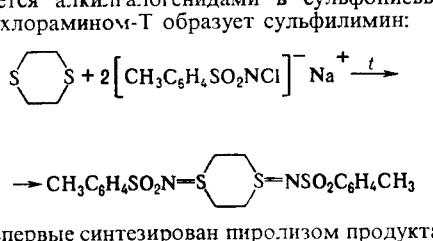
Др. способы получения: окисление 1,4-димеркаптобутана, щелочной гидролиз тетраметилендитиоцианата, взаимод. 1,4-дибромбутана с Na_2S_2.

Для 1,3-Д. (1,3-дитиациклогексан) т. пл. 54 °С, т кип. 207 °С. Поглощает УФ излучение в области 248 нм, его замещенные – в области 210–260 нм. Термически стабилен, устойчив к действию к-т, щелочей, PBr_3 (при 100 °С). Восстанавливается $LiAlH_4$ до 1,3-димеркаптопропана, окисляется с образованием сульфона, стабильного в конц. H_2SO_4.

Получают 1,3-Д. взаимод. 1,3-димеркаптопропана с формальдегидом в присут. HCl или с CH_2Cl_2 в щелочной среде. Конденсацией 1,3-димеркаптопропана с разл. альдегидами и кетонами получен ряд 1,3-Д., замещенных в положении 2, напр.:



Для 1,4-Д (диэтилендисульфид, 1,4-дитиациклогексан) т. пл. 111–112 С т кип 200 °С. Образует комплексы с солями тяжелых металлов. иодом, хлорируется хлором в CCl_4 по атомам С и S, легко окисляется в сульфоксид и сульфон, алкилируется алкилгалогенидами в сульфониевые соединения. С хлорамином-Т образует сульфилимин:



1,4-Д. впервые синтезирован пиролизом продукта, образовавшегося при взаимод. 1,2-дибромэтана с K_2S. Его получают также: пропусканием этиленсульфида над Al_2O_3 при 220 °С; взаимод. 1,2-димеркаптоэтана с 1,2-дигалогенэтаном; р-цией иприта с серой или сульфидами щелочных металлов и др

Д.– антиоксиданты, экстрагенты нек-рых тяжелых металлов из руд.

Лит Общая органическая химия, пер с англ., т 5, М., 1983, с 195, 201. Reid E. E, Organic chemistry of bivalent sulfur, v 3, N Y, 1960, p 61-70, Breslow D S, Skolnik H., Multi-sulfur and sulfur and oxygen five- and six-membered heterocycles, pt 1 2, N Y, 1966 (The chemistry of heterocyclic compounds, v 21), p 952-1112, Rodd's chemistry of carbon compounds, 2 ed., v 4, pt H, 1978, p 402 *Н М Каримова*

ДИТИЗО́Н (дифенилтиокарбазон, 2-фенилгидразид фенилазотиомуравьиной к-ты, H_2Dz) $C_2H_5N{=}NC(S)NHNHC_6H_5$, мол. м. 256,34; черные, пурпурно-черные или сине-черные кристаллы; т. пл. 168 °С (с разл.); не раств. в воде, очень мало раств. в этаноле, диэтиловом эфире, раств. в $CHCl_3$. В спектрах поглощения $\lambda_{макс}$ 605 и 440 нм, ε_1 соотв. $4{,}14 \times \times 10^4$ и $1{,}59 \cdot 10^4$. Легко окисляется кислородом воздуха (особенно в р-рах). Получают окислением дифенилтиокарбазида – продукта р-ции фенилгидразина с CS_2 или 1,5-дифенил-3-иитроформазана с $(NH_4)_2S$. В водных р-рах pK_a для Д. $4{,}47 \pm 0{,}25$, для его однозарядного аниона > 15. В щелочных р-рах Д. ($\lambda_{макс}$ 470 нм, ε_{470} $2{,}2 \cdot 10^4$) легко окисляется до неустойчивого дисульфида. В зависимости от условий Д. образует с катионами одно- или двухзамещенные комплексные соед. (дитизонаты).

Д.– реагент для экстракционно-фотометрич. определения и концентрирования в виде однозамещенных дитизонатов мн. катионов металлов, в т. ч. Ag(I), Au(III), Bi(III), Cu(I, II), Fe(II), Hg(I, II), Mn(II), Mo(V), а также катионов металлоорг. соед.– RHg^+, R_2Sn^{2+}, R_3Sn^+, R_2Pb^{2+}, R_3Pb^+, R_2Tl^+ и др. В большинстве случаев образование однозамещенных дитизонатов в р-рах сопровождается гипсохромным эффектом.

В р-рах мн. дитизонаты и комплексы, содержащие помимо Д. 2,2′-дипиридил, 1,10-фенантролин или др. лиганды, проявляют фотохромизм. Напр., оранжевые р-ры $Hg(HDz)_2$ в бензоле при облучении переходят в голубые, причем восстановление исходного состояния происходит за 30–90 с.

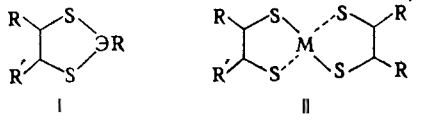
Производное Д.– 3,3′,4,4′-тетрахлордифенилтиокарбазон – реагент для экстракционно-фотометрич. определения Bi(III), Hg(II), Pb, Zn в более кислых средах, чем при использовании дитизона.

Лит Irving H M N. H., «Critical Reviews in Analytical Chemistry», 1980, v 8 (4), p 321-405. *В М Дзиомко*

ДИТИОАЦЕТА́ЛИ АМИ́ДОВ КАРБО́НОВЫХ КИСЛО́Т, см. *Ацетали амидов карбоновых кислот.*

ДИТИОГЛИКО́ЛИ ВИЦИНА́ЛЬНЫЕ (вицинальные дитиолы, дигидросульфиды, димеркаптаны), соед. общей ф-лы $RCH(SH)CH(SH)R'$. Наиб. изучены димеркаптоалканы, димеркаптоалканолы, димеркаптоалкансульфонаты, димеркаптокарбоновые и димеркаптодикарбоновые к-ты.

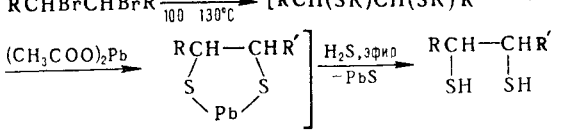
Д. в.– маслянистые жидкости или кристаллы с неприятным запахом. Хорошо раств. в орг. р-рителях и маслах. В воде раств. лишь те, к-рые содержат в молекуле группы OH, SO_3^- и CO_2^-. Д. в. обладают характерными св-вами тиолов, отличаясь повыш. склонностью к окислению кислородом с образованием димерных или олигомерных дисульфидов, р-циям с производными As^{3+}, Sb^{3+}, Bi^{3+} и способностью к образованию комплексов с ионами нек-рых тяжелых металлов. Образующиеся дитиопроизводные ф-лы I (где Э – As, Sb, Bi) и комплексы с металлами ф-лы II термодинамически стабильны.



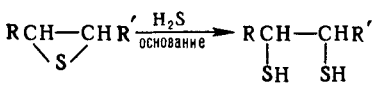
I II

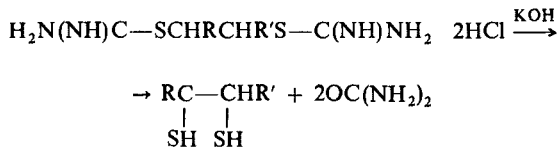
Д. в. более активно, чем тиолы, реагируют и с др. в-вами: с ацетиленом и карбонильными соед. образуют 1,3-дитиоланы, с фосгеном и дихлорангидридами к-т трехвалентного Р – соотв. 1,3-дитиолан-2-оны и 1,3,2-дитиофосфоланы. С ClCN и BrCN дают соли 2-имино-1,3-дитиоланов.

Наиб. часто Д. в. получают по схеме:



С удовлетворит выходом Д в синтезируют также по р-циям





Д в используют для получения пестицидов и лек препаратов Ниже приведены св-ва наиб важных представителей

Дитиоэтиленгликоль (1,2-этандитиол, 1,2-димеркаптоэтан, 1,2-дитиогликоль) $HSCH_2CH_2SH$, мол м 94,20, маслянистая жидкость, т кип 146 °С, 46–47 °С/16 мм рт ст, d_4^{25} 1,1454, n_D^{25} 1,5558 Получают р-цией этиленсульфида с H_2S в присут оснований или щелочным разложением этилен-1,2-диизотиуронийдибромида Применяют для синтеза инсектицида «фосфолан»

Дитиоглицерин (2,3-димеркаптопропанол, 1-гидрокси-2,3-димеркаптопропан, дикаптол, БАЛ), $HOCH_2CH(SH)CH_2(SH)$, мол м 124,23, вязкая маслянистая жидкость, т кип 82–84 °С/0,8 мм рт ст, d_4^{25} 1,2385, n_D^{25} 1,5720, γ 4,96 10^{-4} Н/см² Раств в воде (8,7% по массе) Получают р-цией 2,3-дибромпропанола с KSH в спирте при нагр под давлением Применяют в виде р-ров в бензилбензоате и оливковом масле как антидот при отравлениях арсенатами(III или V), солями Hg(II) и др тяжелых металлов Токсичен $ЛД_{50}$ 105 мг/кг (крысы, внутримышечно)

2,3-Димеркаптопропансульфонат Na (унитиол) $HSCH_2CH(SH)CH_2SO_3Na$, мол м 210,17, бесцв с кремоватым оттенком твердое в-во Хорошо раств в воде Применяют в виде 5%-ных водных р-ров при лечении острых и хронич отравлений соединениями As, Hg, Cr, Bi и др Отличается от дитиоглицерина повыш стабильностью в присут O_2 и меньшей токсичностью, $ЛД_{50}$ 800–900 мг/кг (крысы, перорально)

2-(2,3-Димеркаптопропокси)этансульфонат Na (оксатиол) $HSCH_2CH(SH)CH_2OCH_2CH_2SO_3Na$, мол м 254, 31, бесцв твердое в-во Раств в воде По св-вам подобен унитиолу, применяется в тех же целях и, кроме того, как антидот при острых и хронич отравлениях ^{210}Po Унитиол и оксатиол получают р-цией соответствующих дибромидов с KSH в спирте

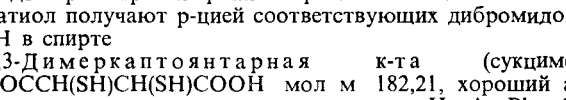
2,3-Димеркаптоянтарная к-та (сукцимер) HOOCCH(SH)CH(SH)COOH мол м 182,21, хороший антидот при интоксикациях орг и неорг соед Hg, As, Pb и Cd Применяют в виде таблеток или водных р-ров ее динатриевой соли Нетоксична $ЛД_{50}$ более 2 г/кг (крысы, перорально)

Лит Петрунькин В Е в кн Комплексоны (Синтез свойства применение в биологии и медицине) Свердловск 1958 с 20 32 Неотложная помощь при острых радиационных воздействиях под ред Л А Ильина 2 изд М 1976

А Ф Коломиец Н Д Чкаников

ДИТИОКАРБАМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ (амиды дитиоугольных к-т), соед общей ф-лы $RR'NC(S)SH$, где R и R′ – H, алкил, арил Неустойчивые в-ва, нек-рые выделены в индивидуальном состоянии, напр $NH_2C(S)SH$ (т пл 35,7 °С, pK_a 2,95 при 20 °С), $Ph_2NC(S)SH$ (т пл 142 °С) Значения pK_a Д к лежат в интервале ~ 3–4 В водных р-рах Д к разлагаются до CS_2 и соответствующего амина (если R и R – алкил, арил) При нагр $NH_2C(S)SH$ разлагается до CS_2, H_2S и NH_4SCN Получают Д к подкислением водных р-ров солей Д к – дитиокарбаматов

Осн производные Д к – дитиокарбаматы, дитиоуретаны (эфиры Д к), тиураммоно- и тиурамдисульфиды Дитиокарбаматы $RR'NC(S)SM$ кристаллы Соли щелочных металлов и аммония раств в воде, соли Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Pb и Hg в воде не растворяются Дитиокарбаматы щелочных металлов окисляются галогенами, H_2O_2, пероксосульфатами и др до тиурамдисульфидов $RR'NC(S)SSC(S)NRR'$, при нагр, как правило, разлагаются с образованием замещенной тиомочевины и CS_2, напр $2PhNHC(S)SK \rightarrow SC(NHPh)_2 + CS_2 + K_2S$, с фосгеном (а также с хлорцианом) образуют тиураммоносульфиды $2RR'NC(S)SNa + COCl_2 \rightarrow RR'NC(S)SC(S)NRR' + COS + 2NaCl$, этилен-*бис*-дитиокарбаматы с фосгеном дают дихлорформильное производное, к-рое разлагается в вакууме до этилендиизотиоцианата



Диалкилдитиокарбаматы щелочных металлов со мн переходными металлами в слабокислых средах образуют нерастворимые в воде хелаты, большинство из к-рых окрашено В молекулах этих соед атом металла и связанные с ним два атома S образуют четырехчленный цикл Не образуют хелатов лантаноиды, а также Al и щел-зем металлы

Термич разложение аммониевых солей может протекать по двум направлениям

$$NH_3 + CS_2 + PhNH_2 \leftarrow PhNHC(S)SNH_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow PhNCS + NH_4SH$$

Образованию изотиоцианатов способствуют добавки солей тяжелых металлов (Cu, Ag, Hg, Fe)

Получают дитиокарбаматы взаимод CS_2 с первичными или вторичными аминами в орг р-рителе (этаноле, ацетоне) в присут водной щелочи при комнатной или при повыш т-ре

$$CS_2 + RR'NH + NaOH \rightarrow RR'NC(S)SNa + H_2O$$
$$NH_2(CH_2)_nNH_2 + 2CS_2 + 2NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow NaSC(S)NH(CH_2)_nNHC(S)SNa + 2H_2O \ (n = 2, 4, 6, 8, 10)$$

Р-ция с алифатич аминами и диаминами экзотермична Р-ция с ароматич аминами протекает в безводных условиях в присут сильных оснований (NaH в ТГФ, KOH в ДМСО) Кроме того, дитиокарбаматы образуются при взаимод изотиоцианатов RNCS с NaSH

Дитиоуретаны $RR'NC(S)SR''$ гидролизуются р-рами щелочи $RNHC(S)SR'' + 2KOH \rightarrow RNHC(S)OK + KSR''$ С аминами образуют тиомочевины $R_2NC(S)SR' + HNR'_2 \rightarrow R_2NC(S)NR''_2 + HSR'$ Дитиоуретаны $NH_2C(S)SR$ реагируют с алкилгалогенидами, давая $HNC(SR)SR'$

Получают дитиоуретаны в осн алкилированием дитиокарбаматов

$$NH_2C(S)SNH_4 + RBr \rightarrow NH_2C(S)SR + NH_4Br$$
$$2(CH_3)_2NC(S)SNa + CH_2Cl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_2NC(S)SCH_2SC(S)N(CH_3)_2$$

Дитиоуретаны синтезируют также взаимод H_2S с тиоцианатами, дитиохлорформиатов с NH_3 или аминами, меркаптанов с диалкилтиокарбамоилхлоридом

$$RSCN + H_2S \rightarrow NH_2C(S)SR$$
$$RR'NH + R''SC(S)Cl \rightarrow RR'NC(S)SR' + HCl$$
$$RR'NC(S)Cl + R''SH \rightarrow RR'NC(S)SR'' + HCl$$

Соед, содержащие винильную группу при атоме S, получают р-цией аминов с CS_2 в присут ацетилена

$$RR'NH + CS_2 + HC{\equiv}CH \rightarrow RR'NC(S)SCH{=}CH_2$$

О тиурамсульфидах см *Алкилтиурамсульфиды Тетурам, Тиурамы*

Дитиокарбаматы применяют в качестве фунгицидов (наиб широко – этилен-*бис*-дитиокарбаматы Zn и Mn) для борьбы с плесенью, ржавчиной и паршой овощей, фруктов, хлопка и злаков, в аналит химии гл обр купраль $(C_2H_5)_2NC(S)SNa$ Дитиокарбаматы используют для обнаружения *p*- и *d*-элементов, имеющих сродство к S, концентрирования, разделения, маскировки и др, для экстрак-

ционного фотометрич. определения мн. металлов, напр. Cu (наиб. число разработанных методов), Ag, Bi, Cd, Co, а также As(III), для гравиметрич. определения In, титриметрич.– Hg, Pb, Pt, Te. При анализе используют маскирующие в-ва (этилендиаминтетрауксусная к-та, цианиды) и тщательно контролируют pH. Обменные р-ции между достаточно сильно различающимися по устойчивости комплексами используют для повышения селективности разделения или для перевода бесцв. комплексов в окрашенные, более удобные для анализа. Купраль используют также как материал ионоселективных электродов. Диэтилдитиокарбамат Ag служит для селективного определения As(III), диэтилдитиокарбамат Pb – для экстракц. разделения ряда элементов, диэтилдитиокарбаматы Co и Ni – для селективного извлечения ионов Hg(II) и Ag(I). Применяют также диэтилдитиокарбамат диэтиламмония [образуют экстрагируемые $CHCl_3$ комплексы с As(III), Cu, Hg, Bi в 1–10 н. H_2SO_4], а также устойчивые в кислых средах диметилдитиокарбамат и гексаметилендитиокарбамат Na; в качестве экстрагентов при извлечении комплексных дитиокарбаматов используют эфиры уксусной к-ты, а также $CHCl_3$, CCl_4, пиридин. Диэтилдитиокарбаминовую к-ту $(C_2H_5)_2NC(S)SH$ (устойчива в орг. р-рителях) используют для отделения Fe, Ni, Co, Cu и Zn от Al и Be в нейтральных и щелочных средах

Дитиокарбаматы, дитиоуретаны, тиурамсульфиды применяют в качестве ускорителей вулканизации, напр., $(CH_3)_2NC(S)SK$, $[(C_2H_5)_2NC(S)S]_2Zn$, нек-рые дитиокарбаматы и тиурамсульфиды – для борьбы с патогенными грибками для человека и как антибактериальные препараты.

Лит Тулюпа Ф М, Усатенко Ю И, Баркалов В С, «Труды комиссии по аналитической химии», 1969, т 17, с 315–21, Бырько В М, Дитиокарбаматы, М, 1984, Reid E E, Organic chemistry of bivalent sulfur, v 4, N Y, 1962, p 208–56, Houben–Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl, Bd 4E, Stuttg – N Y, 1983, S 458 84 *А А Дудинов, Л Н Симонова*

ДИТИОКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, соед. общей ф-лы RC(S)SH, где R – H, алкил, арил. Низшие алифатич. Д. к.– желто-красные жидкости с отвратительным запахом. Плохо раств. в воде, хорошо – в орг. р-рителях. На воздухе легко окисляются до *бис*-(тиоацил)дисульфидов RC(S)S—SC(S)R. С солями тяжелых металлов образуют растворимые в бензоле, эфире и ацетоне окрашенные комплексные соед., с $SOCl_2$ – тиоацилхлориды RC(S)Cl, со спиртами – дитиоэфиры RC(S)SR'. Для дитиомуравьиной к-ты HC(S)SH т. разл. 55–68 °C (при длительном хранении может полимеризоваться), для дитиоуксусной $CH_3C(S)SH$ 37 °C/15 мм рт. ст.; т. кип для дитиопропионовой к-ты $CH_3CH_2C(S)SH$ 48 °C/17 мм рт ст, для дитиоизомасляной $(CH_3)_2CHC(S)SH$ 84 °C/33 мм рт. ст., для дитиоизовалериановой к-ты $(CH_3)_2CHCH_2C(S)SH$ 84 °C/100 мм рт. ст.

Алифатич. и ароматические Д. к. получают по р-ции:

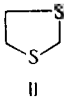
$$RMgX + CS_2 \rightarrow [RC(S)SMgX] \xrightarrow{H^+} RC(S)SH$$

При взаимод. PhOM (M = K, Na) с CS_2, ксантогенатов или тритиокарбонатов щелочных металлов с PhOH в этаноле при нагр. образуются гидроксибензолдитиокарбоновые к-ты. Д. к. ароматич. ряда получают также при действии H_2S или $(NH_4)_2S_x$ на ароматич. альдегиды. Дитиобензойная к-та $C_6H_5C(S)SH$ образуется при взаимод. бензотрихлорида с KHS в спиртовом р-ре. Р-цией $CHCl_3$ со спиртовым р-ром K_2S получают HC(S)SK (т. разл 193 °C). Дитиомуравьиная и дитиоуксусная к-ты – реагенты в аналит. химии, напр. для определения Ni.

Лит Дуус Ф, в кн Общая органическая химия, пер с англ, т 5, М, 1983, с 621 36 *А А Дудинов*

ДИТИОЛА́НЫ, мол. м. 106,2. Различают 1,2- и 1,3-Д. (ф-лы соотв. I и II).

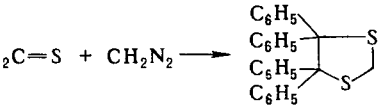
I



II

1,2-Д. (триметилендисульфид, 1,2-дитиациклопентан) существует только в виде р-ров в орг. р-рителях; замещенные 1,2-Д. более стабильны. Р-ры поглощают УФ излучение в области 310–350 нм. 1,2-Д. проявляет те же хим. св-ва, что и линейные дисульфиды (см. *Дисульфиды органические*). Наиб. характерна для него способность к полимеризации с раскрытием цикла. Получают 1,2-Д. в виде этанольного р-ра при взаимод. 1,3-дибромпропана с дисульфидом Na. Др. способы синтеза: окисление дитиолов пероксидами или O_2 в присут. Fe^{3+}; взаимод. 1,3-дигалогеналканов с ксантогенатами, ди- и полисульфидами щелочных металлов.

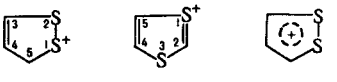
1,3-Д. (1,3-дитиациклопентан) – бесцв. жидкость; т. кип. 179–180 °C; d_4^{20} 1,259; n_D^{25} 1,598; не раств. в воде, хорошо раств. в орг. р-рителях. Химически инертен, устойчив к действию к-т и щелочей; под действием $CdCO_3$, $HgCl_2$ или $AgNO_3$ легко раскрывает цикл. Синтезируют взаимод. формальдегида с 1,2-этандитиолом в присут. HCl. Производные получают: р-цией солей алкилтиосерных к-т (солей Бунте) с альдегидами и кетонами в присут. HCl; взаимод. 1,2-этандитиола с CH_2Cl_2 в среде оснований. Оригинальный способ получения 4,4,5,5-тетрафенил-1,3-дитиолана – из дифенилтиокетона и диазометана:



Кольцо 1,2-Д.– структурный фрагмент *липоевой кислоты* и нек-рых противоопухолевых и противотуберкулезных лек. ср-в. Нек-рые производные Д. обладают бактерицидной и инсектицидной активностью, регулируют рост растений.

Лит Васильева Т П, Линькова М Г, Кильдишева О В, «Успехи химии», 1976, т 45, в 7, с 1271–83, Общая органическая химия, пер с англ, т 5, М, 1983, с 209, Breslow D S, Skolnik H, Multi-sulfur and sulfur and oxygen five- and six-membered heterocycles, pt 1, N Y, 1966 (The chemistry of heterocyclic compounds, v 21), p 313–28, 447–554 *Н М Каримова*

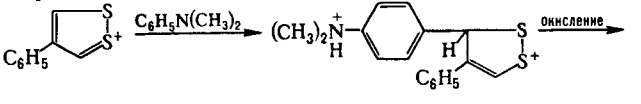
ДИТИО́ЛИЯ СО́ЛИ, содержат в молекуле катион 1,2- или 1,3-дитиолия (ф-лы, соотв., I и II).



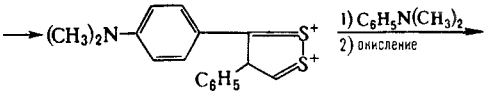
I II III

Устойчивы к действию к-т. Сульфаты дитиолия хорошо раств. в воде, иодиды и перхлораты – плохо.

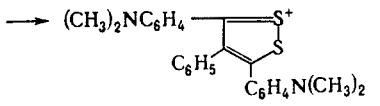
Д. с. образуют 6π-электронную систему с ароматич. св-вами и м. б представлены резонансными структурами, напр. для 1,2-Д. с. делокализацию заряда в молекуле изображают ф-лой III. Нуклеоф. замещение в 1,2-Д. с. идет гл. обр. в положение 5, в 1,3-Д. с.– только в положение 2. Нитрование 3-фенилпроизводных 1,2-Д. с. происходит в *м*- или *п*-положения ароматич. кольца, 4-фенилпроизводных – только в *п*-положение. С N,N-диметиланилином 3- и 4-фенил-1,2-Д. с. образуют неустойчивые лейкодитиолы (IV), к-рые легко окисляются в соед. V, способные образовать с др. молекулой N,N-диметиланилина краситель VI, напр.:



IV



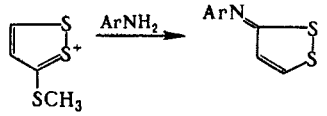
V



VI

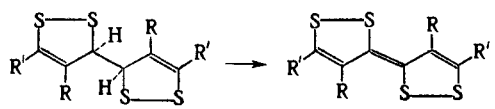
Подобные лейкосоединиения для производных 1,3-Д. с. более устойчивы.

Соли 5-метилтио-1,2-дитиолия при действии первичных ароматич. аминов образуют 3-арилимино-1,2-дитиолы (эта р-ция используется при получении цианиновых красителей):



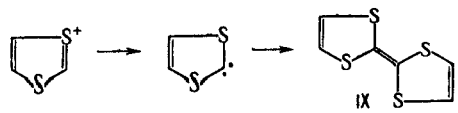
Для 1,2-Д. с. характерна замена атома (или атомов) S на атомы N. Так, при действии NH_3 образуются изотиазолы, при действии гидразинов – пиразолы, напр.:

Катион 1,2-Д. с. способен присоединять электроны, давая нуклеоф. дитиоловые радикалы, соединяющиеся в *бис*-дитиолы (VII); последние легко превращаются в *цис*- или *транс*-3,3′-тетратиафульвален (VIII), напр.:



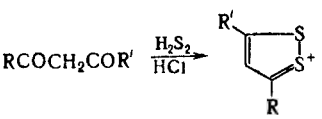
VII VIII

Отщепление основаниями протона у 1,3-Д. с. приводит к образованию карбена, димеризующегося в 2,2′-тетратиафульвален (IX):



Последний получается также при электролизе 1,3-Д. с. Соед. IX дает устойчивые комплексы с тетрацианохинодиметаном (см. *Металлы органические*).

Получают 1,2-Д. с. и его замещенные действием H_2S_2 на эфирный р-р β-дикетонов в присут. HCl:



$R = C_6H_5$; $R' = CH_3$, C_6H_5

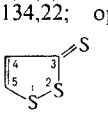
Соли метилтио-1,2-Д. с. синтезируют взаимод 1,2-дитиол-3-тионов с CH_3I или диметилсульфатом.

1,3-Д. с. получают циклизацией производных дитиокислот, напр. $RC(S)SCH_2COOH$ или $RC(S)SCH_2CN$. Метилтио-1,3-Д. с. синтезируют окислением или S-алкилированием 1,3-дитиол-2-тионов.

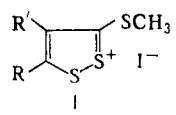
Лит Общая органическая химия, пер с англ , т 9, М , 1985, The chemistry of organic sulfur compounds, ed by N Kharasch, C J Meyers, v 2, L , 1966, p 121 29

Е Н Караулова

1,2-ДИТИО́Л-3-ТИО́Н (1,2-дитиолентион, тритион), мол. м 134,22; оранжево-желтые тетрагон. кристаллы; т. пл. 78–81 °С, раств. в орг. р-рителях и конц. минеральных к-тах, не раств. в воде. Образует комплексы с $AgNO_3$, хлоридами и бромидами Hg, Au, Sb, Bi, тионил- и сульфурилхлоридами. Молекула Д. плоская.

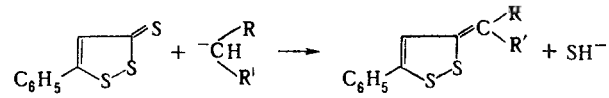


Д – гетероароматич. система. Атака электроф. агентов идет по положению 4. С CH_3I и $(CH_3)_2SO_4$ производные Д дают соли 3-метилтио-1,2-дитиолия (ф-ла I) – сильные электроф. агенты.

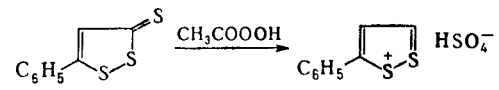


I

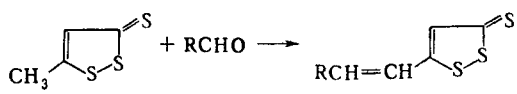
Атака нуклеоф. агентами незамещенного Д. идет по положению 5, его арилзамещенных – по положению 3. С карбанионами и соед. с активированными метиленовыми группами арилзамещенные Д. реагируют с элиминированием серы, напр.:



Производные Д. легко окисляются Cl_2, $KMnO_4$ или $(CH_3COO)_2Hg$ в соответствующие 1,2-дитиол-3-оны; обратное превращение идет под действием P_2S_5 Окисление 4- и 5-фенил-Д надуксусной к-той приводит к сульфатам фенилдитиолия, напр.:

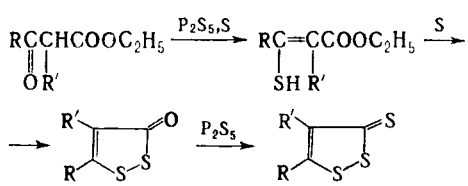


5-метил-Д. реагирует с альдегидами по р-ции:



R – C_6H_5, тиенил, фурил

Д. получают из 1,3-пропандитиола и S при 200–350 °С; 4-метил-Д. – из изобутилена и S при 160–220 °С под давлением; 4-арил-Д. – взаимод. замещенных бензола с S в присут. пентиламинов; дизамещенные Д. – нагреванием кетонов, кетоспиртов, кетоэфиров или α-ненасыщенных сложных эфиров с S и сульфидами фосфора, напр.:



Производные Д. – ингибиторы коррозии черных металлов, компоненты смазочно-охлаждающих жидкостей и смазочных масел, работающих под давлением; стабилизаторы окисления моторных топлив; ускорители вулканизации; ПАВ; десенсибилизаторы фотоматериалов; используются в синтезе цианиновых красителей. Производные Д. обладают фунгицидной, желчегонной, мочегонной и гипотензивной активностью.

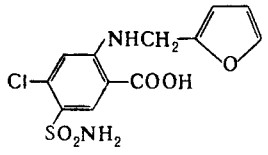
Лит Общая органическая химия, пер с англ , т 9, М , 1985, с 253 56, Breslow D S, Skolnik H, Multi-sulfur and sulfur and oxygen five- and six-membered heterocycles, pt 1-2, N Y , 1966 (The chemistry of heterocyclic compounds, v 21)

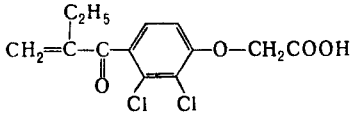
Е Н Караулова

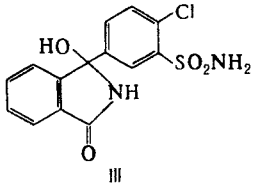
ДИУРЕТИ́ЧЕСКИЕ СРЕ́ДСТВА (от греч. diuréō – выделяю мочу) (диуретики, мочегонные средства), лек. в-ва, увеличивающие выделение почками мочи и уменьшающие содержание жидкости в организме человека. Действуют в осн. на структурную единицу почки – нефрон, уменьшая обратное всасывание (реабсорбцию) ионов Na^+ в кровь. В результате увеличивается выделение из тканей ионов Na^+, вместе с к-рыми выделяется больше воды. Уменьшая кол-во жидкости в тканях, Д с. улучшают кровообращение при отеках.

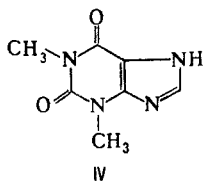
Общепринятой классификации Д. с. нет. Иногда в соответствии с особенностями вызываемых эффектов различают: 1) салуретики, усиливающие выделение из организма солей Na и K, ионов Cl^- и т п., – фуросемид (ф-ла I) и близкий к нему по структуре буметанид, этакриновая к-та (II), *дихлотиазид*, хлорталидон (III), теофиллин (IV) и теобромин (см. также *Пуриновые алкалоиды*), эуфиллин,

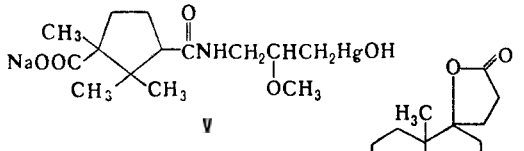
представляющий собой смесь теофиллина с 1,2-этилендиамином, новурит (V), диакарб (VI) и др.; 2) калийсберегающие Д. с., отличающиеся способностью задерживать выделение ионов K^+ из организма,– антагонисты альдостерона, напр. спиронолактон (VII), производные аминоптеридина, в частности триамтерен (VIII); 3) осмотические Д. с., связывающие молекулы воды и повышающие осмотич. давление крови, препятствующие тем самым реабсорбции воды и ионов,– маннит и мочевина.

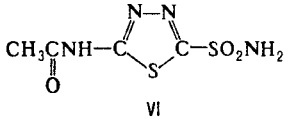

I

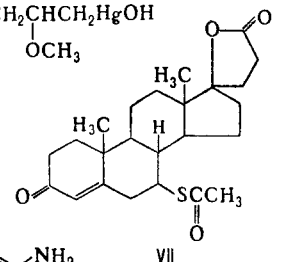

II


III


IV


V


VI


VII

VIII

Лит Лебедев А. А., Диуретики и кровообращение, Куйбышев, 1976; Машковский М Д, Лекарственные средства, т 1, 10 изд., М, 1985, с 476-507 *А А Лебедев*

ДИФЕНИЛАМИ́Н ($C_6H_5)_2NH$, мол. м 169,23; бесцв. кристаллы, темнеющие на свету; т. пл. 54–55 °С, т. кип. 302 °С, 179 °С/22 мм рт. ст., d_4^{64} 1,0513, d_4^{25} 1,159; n_D^{64} 1,6189; η 4,66 мПа·с (55 °С); γ 0,0367 Н/м (77,2 °С); C_p^0 1,412 Дж/(г·К) (25 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 17,86 кДж/моль, ΔH^0_{crop} 6414,9 кДж/моль (25 °С); ε 2,97 (25 °С), μ $4,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (20 °С); pK_a 0,9 (25 °С, вода). Легко раств. в диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, CCl_4, р-римость при 25 °С в 100 г этанола – 44 г, метанола – 57,5 г, воды – 0,03 г

С конц. минеральными к-тами Д. образует соли, гидролизующиеся разб. к-тами и водой. Атом Н, связанный с N, м. б. замещен на атом щелочного металла; замена его на алкил, арил или ацил происходит труднее, чем у анилина, напр. N-ацетилдифениламин образуется при ацетилировании Д. уксусным ангидридом в присут. $HClO_4$ при 80–100 °С. Д. легко нитрозируется при взаимод. с HNO_2 до N-нитрозодифениламина, нитруется значительно легче бензола до тринитропроизводных, галогенируется до тетра- и гексагалогенопроизводных, легко алкилируется в присут. кислотных катализаторов в *пара*-положение.

В пром-сти Д. получают взаимод. эквимолярных кол-в анилина с гидрохлоридом анилина (кат.- HCl, $AlCl_3$, NH_4BF_4 или др.) в автоклаве при 300 °С (выход 50–60%) или пропусканием паров анилина (400 °С) через Al_2O_3, очищают фракционной перегонкой или перекристаллизацией из бутанола.

Д.– исходный продукт в произ-ве антиоксидантов для полимеров; стабилизатор термо- и атмосферостойкости нитратов целлюлозы, в т.ч. пироксилиновых порохов, промежут. продукт в синтезе триарилметановых и азокрасителей, инсектицидов; ингибитор коррозии мягких сталей; используется в аналит. химии для обнаружения NO_2^-, NO_3^-, ClO_3^- и др. окислителей, как окислит.-восстановит. индикатор ($E^0 = +0,75$ В).

Т. вспл. 153 °С, т. самовоспл. 633 °С, ниж. КПВ 5 г/м³. ПДК 10 мг/м³, $ЛД_{50}$ 2,9 г/кг (белые мыши, перорально).

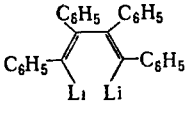
Лит Ullmanns Encyklopadie, 4 Aufl, Bd 7, Weinheim, 1974, S 573; Kirk-Othmer encyclopedia, v 2, N Y, 1978, p 329–38 *Н Н Артамонова.*

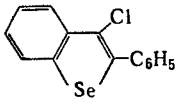
ДИФЕНИЛАЦЕТИЛЕ́Н (толан) $C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5$, мол. м. 178,22; бесцв. кристаллы; т. пл. 62,5 °С, т. кип. 300 °С, 170 °С/19 мм рт. ст., 111–112 °С/1 мм рт. ст.; d_4^{100} 0,9657; $\Delta H^0_{пл}$ 120,1 кДж/кг, $\Delta H^0_{обр}$ 319,66 кДж/моль; S^0_{298} 245,18 Дж/моль; $\Delta G^0_{обр}$ 465,01 кДж/моль; раств. в диэтиловом эфире и горячем этаноле.

Длины связей (в нм): 0,119 (C≡C), 0,140 (C_6H_5—C).

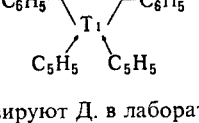
Д. окисляется хромовым ангидридом в бензойную к-ту, гидрируется до *цис*-стильбена или дибензила; частичное восстановление тройной связи наблюдается уже при УФ облучении в р-ре метанола. Горячей разб. H_2SO_4 гидратируется в бензилфенилкетон. Присоединяет галогены, галогеноводороды, нитрозилхлорид, дифенилфосфид Li (в присут. аминов), карбены, диметилсилилен, GeI_2 (аддукты часто перегруппировываются в пяти- и шестичленные циклы) и др., вступает в р-цию Дильса–Альдера. При действии на Д. Na_2S или тиоацетата натрия CH_3COSNa, а также тиомочевины $(NH_2)_2CS$ в системе КОН–ДМСО–H_2O образуется тетрафенилдивинилсульфид, к-рый при нагр. на воздухе количественно окисляется в тетрафенилтиофен. Вступает в фотохим. 1,2-циклоприсоединение с бензохинонами.

При взаимод. Д. с Li образуется 1,4-дилитийтетрафенил-1,3-бутадиен (ф-ла I), используемый для синтеза гетероциклов, при взаимод. с $SeCl_4$ – 2-фенил-3-хлорбензоселенофен (II).


I


II

Из Д. и $TiCl_4$ (в присут. циклопентадиенилнатрия) или $(C_6H_5)_3Al$ (200 °С) получают титан- и алюминийсодержащие соед.:



Синтезируют Д. в лаборатории дегидрогалогенированием 1-галоген-1,2-дифенилэтиленов, 1,2-дигалоген-1,2-дифенилэтанов или 1-галоген-2,2-дифенилэтанов (с миграцией фенильного радикала; перегруппировка Фрича–Буттенберга–Вихелля), а также окислением дигидразона бензила желтым HgO.

Анализ: по образованию комплекса с 1,3,5-тринитробензолом (т. пл. 96 °С).

Лит Химия ацетиленовых соединений, под ред Г Г Вийе, пер с англ, М, 1973, Трофимов Б А, Амосова С В, Дивинилсульфид и его производные, Новосиб, 1983 *Б А Трофимов*

N,N′-ДИФЕНИЛГУАНИДИ́Н (*сим*-дифенилгуанидин) $(C_6H_5NH)_2C{=}NH$, мол. м. 211,27; бесцв кристаллы, т. пл. 148–148,5 °С, т. кип. 170 °С (с разл.); d_4^{20} 1,13; раств. в уксусной к-те, хлороформе, CS_2; при 50 °С в 100 г 90%-ных

метанола и этанола раств соотв 38 и 24 г Д, в 100 г изопропанола – 15 г, Д плохо раств в холодной воде и эфире, в водном р-ре pK_a 10,12 При нагр с серой в запаянной трубке при 260–270 °С образуется 2-меркаптобензотиазол

В пром-сти Д получают 1) взанмод CS_2 с анилином с послед окислением образовавшегося тиокарбанилида $(C_6H_5NH)_2C{=}S$ действием PbO или $K_2Cr_2O_7$ при 40–80 °С в водном р-ре NH_3 (выход 83%), 2) действием ClCN на анилин с послед нагреванием при 95 °С образовавшегося фенилцианамида C_6H_5NHCN с гидрохлоридом анилина Определение Д основано на св-ве давать пикраты, к-рые плохо раств в воде

Д – ускоритель серной вулканизации (под назв гуанид Ф, ДФГ), применяемый гл обр вместе с тиазолами (придает резинам высокий модуль, однако изменяет окраску цветных резин), аналит реагент для экстракции, осаждения и сосаждения ряда элементов (масса $\geqslant 10^{-6}$ г) в слабокислых и нейтральных средах в виде комплексных анионов MI_4^{2-}, $M(SCN)_4^{2-}$, MCl_n^-, MO_4^- и т п, для орг соединений и их комплексов с металлами, напр с Ti(IV)

Т воспл 150 °С, т самовоспл 646 °С, ниж КПВ 12,6 г/м^3 Вызывает жжение в глазах, при длит контакте с кожей – дерматиты, экземы, ПДК 0,5 мг/м^3 *Н Н Артамонова*

ДИФЕНИЛКАРБАЗИД (1,5-дифенилкарбогидразид, H_4R) $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$, мол м 242,29, белые кристаллы, т пл 174–5 °С, плохо раств в воде, хорошо – в горячем этаноле, ацетоне, ледяной уксусной к-те Неустойчив на свету и на воздухе (розовеет) Получают взаимод диарилкарбонатов с фенилгидразином, а также мочевины с фенилгидразином с послед спец очисткой от 1-фенилсемикарбазида Применяется для фотометрич определения Cr(VI), Hg, Cd, Os, Rh, Tc и др, как индикатор при меркурометрич титровании галогенидов и цианидов Комплекс $Sn(H_4R)_2Cl_2$ на твердом носителе – чувствительный реагент для определения O_3 и NO_2 в воздухе Д используется как донор электронов при исследовании фотосистем I и II фотосинтеза *В М Дзиомко*

ДИФЕНИЛКАРБАЗОН (1,5-дифенилкарбазон, 2-фенилгидразид фенилазомуравьиной к-ты) $C_6H_5N{=}NCONHNHC_6H_5$, мол м 240,27, красно-коричневые крист, т пл 127 °С, практически не раств в воде, легко раств в этаноле, хлороформе, бензоле Получают окислением дифенилкарбазида в щелочной среде с послед выделением, в чистом виде – взаимод фенилового эфира фенилдиазенкарбоновой к-ты с фенилгидразином при –70 °С Применяется для фотометрич определения Hg, Cd, Cr, Cu, Mo, Pd, Ir, Ru и др, экстракц концентрирования ряда элементов, как индикатор при меркурометрич титровании галогенидов и цианидов, реагент для определения активности фотосистемы I фотосинтеза

Лит Blaton N M [a o] «Acta Crystallogr» 1979 v 35B pt 11 p 2629 34
В М Дзиомко

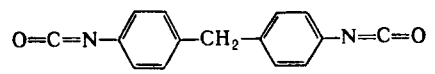
ДИФЕНИЛМЕТАН $(C_6H_5)_2CH_2$, мол м 168,25, бесцв кристаллы с запахом герани, т пл 26–27 °С, т кип 261–262 °С, 141 °С/27 мм рт ст, 125,5 °С/10 мм рт ст, d_4^{20} 1,090 (твердый) d_4^{20} 1,006 (жидкость), n_D^{20} 1,5768, μ 0,066 10^{-30} Кл м (CCl_4, 25 °С) и 0,123 10^{-30} Кл м (бензол, 20 °С), $\Delta H^0_{обр}$ –109,6 кДж/моль, легко раств в спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле, SO_2, не раств в воде и жидком аммиаке

Д обладает св-вами ароматич и алифатич углеводородов Атом Н в метиленовой группе м б замещен на атом галогена, NO_2 или др группы Так, при взаимод Д с PCl_5 при 170 °С образуется дифенилхлорметан (т пл 20 °С), с Br_2 при 150 °С – дифенилбромметан (т пл 45 °С) Д окисляется O_2 на разл катализаторах, а также H_2CrO_4 и др окислителями в бензофенон $(C_6H_5)_2CO$ При пропускании паров над Pt (300 °С) дегидрируется до флуорена, при нагр с серой до 200 °С – до тетрафенилэтилена Гидрирование (Ni в спирте) приводит к образованию дициклогексилметана $(C_6H_{11})_2CH_2$

В пром-сти Д получают взаимод бензола с CH_2Cl_2 или $C_6H_5CH_2Cl$ (кат – Al, $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 или др), выход 80–85% Д может быть получен также конденсацией бензола с формальдегидом в присут 85%-ной H_2SO_4 (выход ~ 79%)

Д – р-ритель в лакокрасочной пром-сти, отдушка для мыла Нек-рые производные Д – пестициды, напр, 2,2-дигидрокси-5,5′-дихлордифенилметан (т пл 177–178 °С, р-римость в воде 0,003% при 25 °С) предохраняет текстильные изделия от разрушения микроорганизмами, 2,2′-дигидрокси-3,3′,5,5′,6,6′-гексахлордифенилметан (т пл 164–165 °С, плохо раств в орг р-рителях, не раств в воде) – фунгицид и бактерицид широкого спектра действия Т воспл 130 °С *Г И Пуца*

4,4′-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНА́Т [4,4′-днизоцианатодифенилметан, метилен-*бис*-(4-фенилизоцианат), МДИ, ДМИ]



мол м 250,26, бесцв кристаллы, т пл 40 °С, т замерзания 38 °С, т кип 190 °С/5 мм рт ст, 208 °С/7,6 мм рт ст, d_4^{50} 1,1823, n_D^{50} 1,5906, η 2,969 мПа с (50 °С), γ 0,0465 Н/м (50 °С), давление пара 107–130 Па при 160 °С, $\Delta H^0_{пл}$ 102 кДж/кг, $\Delta H^0_{исп}$ 306 кДж/кг (200 °С), C^0_p 1,51 кДж/(кг·К), раств в большинстве орг р-рителей, реагирует с водой и спиртами Обладает всеми хим св-вами *изоцианатов*

Все пром способы получения Д включают

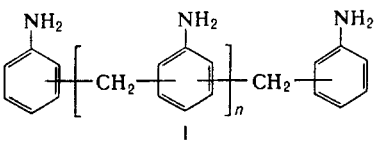
а) синтез 4,4′-диаминодифенилметана

$$2C_6H_5NH_2 + CH_2O \xrightarrow{HCl} CH_2(C_6H_4NH_2)_2 + H_2O \quad (1)$$

б) фосгенирование 4,4′-диаминодифенилметана

$$CH_2(C_6H_4NH_2)_2 + COCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HCl\ H_2NC_6H_4CH_2C_6H_4NHCOCl \quad (2)$$
$$HCl\ NH_2C_6H_4CH_2C_6H_4NHCOCl + COCl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2(C_6H_4NCO)_2 + 4HCl \quad (3)$$

Р-цию (1) ведут при молярном соотношении анилин CH_2O, равном (1,5–6) 1, и анилин HCl, равном 1 1 При большом избытке анилина в р-ции (1) получают 4,4-диаминодифенилметан (в к-ром м б примеси 2,4- и 2,2-изомеров), с уменьшением молярного соотношения анилин CH_2O образуется также смесь продуктов дальнейшей конденсации – т наз полиметиленполифениламин (ф-ла I, где $n = 0$–2, CH_2-группы связывают бензольные кольца в положениях 4 и 2)



I

Фосгенирование проводят обычно в среде хлорбензола, в одном реакторе под давлением или чаще всего в каскаде реакторов без давления, в к-рых при 0 30 °С ведут сначала «холодное» (р-ция 2), а затем при 70–125 °С «горячее» фосгенирование (р-ция 3) Образующийся HCl поглощают водой (и получают 30–36% ную соляную к-ту) или используют для гидрохлорирования Из 4,4-диаминодифенилметана получают Д, из полиметиленполифениламина – полиметиленполифенилизоцианат (полиизоцианат), представляющий собой смесь изоцианатов (маслянистая темно-коричневая жидкость, содержащая обычно 50–55% Д) Часто получают два товарных продукта из смеси после фосгенирования оттгоняют в вакууме часть Д, оставляя в кубовом остатке полиизоцианат нужного состава

Из наиб чистого Д (> 98%) получают эластичное полиуретановое волокно, из 90–95%-ного Д – литьевые уре-

тановые эластомеры, волокна, полужесткие пенополиуретаны, его применяют также для обработки тканей и кож Полиизоцианат (производится в кол-ве 80% от общего объема произ-ва его и Д) используется гл обр для произ-ва жестких пенополиуретанов, клеев, служит связующим при получении древесностружечных плит

Д нередко модифицируют, чаще всего нагреванием с фосфорорг катализаторами, при этом часть продукта превращается в карбодиимид $(OCNC_6H_4CH_2C_6H_4N{=})_2C$, что препятствует кристаллизации Д

Мировое произ-во Д составляет 454 тыс т/год (1978)

Т всп 202 С, т воспл 500 °С $ЛД_{50}$ 2,2 г/кг (крысы, перорально), ориентировочный безопасный уровень воздействия паров 1 мг/м³

Лит Ranney M W Isocyanates manufacture Park Ridge 1972, p 50 69; Allport D C Caoutchoucs et plastiques», 1980 № 602 p 75 82

Г С Швиндлерман

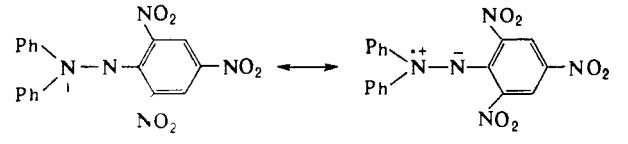
ДИФЕНИЛМЕТА́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, см *Арилметановые красители*

ДИФЕНИЛОКСИ́Д (дифениловый эфир, феноксибензол) $(C_6H_5)_2O$, мол м 170,21, бесцв кристаллы с запахом герани, т пл 28–29 °С, т кип 259,3 °С, d_4^{20} 1,0748, d_4^{250} 0,884, n_D^{20} 1,5795, давление пара 84,8 кПа (250 °С), 232 кПа (300 °С), $t_{крит}$ 532 °С, $p_{крит}$ 3,52 МПа, $\Delta H^0_{исп}$ 265,3 кДж/кг (260 °С), 255,6 кДж/кг (300 °С), C_p^0 2,64 кДж/(кг К) (260 °С), раств в этаноле, бензоле, ледяной CH_3COOH, почти не раств в воде

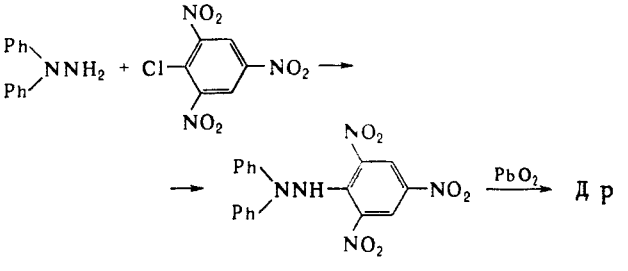
Получают нагреванием C_6H_5Cl и C_6H_5ONa в присут Cu Как побочный продукт образуется в произ-ве фенола гидролизом C_6H_5Cl Благодаря высокой хим и термич стабильности и низкой т-ре плавления используется как высокотемпературный теплоноситель в смеси с дифенилом (дифениловая смесь, динил, даутерм А) или с нафталином (даутерм В), применяется также как душистое в-во (пороговая концентрация запаха 8,16 10^{-10} г/л), преим для ароматизации мыла и моющих ср-в Т всп 105 °С, т самовоспл 618 °С, КПВ 1,06–7,0% ПДК 5 мг/м³, $ЛД_{50}$ 3,37 г/кг (крысы, перорально)

Л А Хейфиц

N,N-ДИФЕНИЛ-N'-ПИКРИЛГИДРАЗИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ (дифенилпикрилгидразил, ДФПГ), мол м 394,32, фиолетовые кристаллы с металлич блеском, для одной из поли-



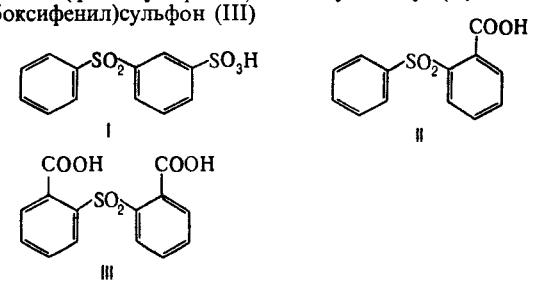
морфных модификаций т пл 137–138 °С, μ 16,4 10^{-30} Кл м, легко раств в орг р рителях Длина трехэлектронной связи N—N 0,133 нм фенильные заместители у атома N_1 неэквивалентны Более половины спиновой плотности локализовано на атомах N_1 и N причем большая константа сверхтонкого взаимод в спектре ЭПР отнесена к атому N_2 Д р получают по схеме



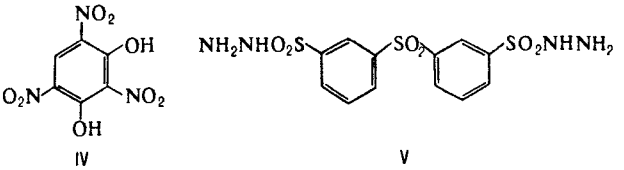
Д р не димеризуется устойчив по отношению к O_2, в р рах фотохимически нестабилен Используется как мягкое дегидрирующее ср-во, ингибитор радикальных р-ций и стандартное в-во для ЭПР-спектроскопии

ДИФЕНИЛСУЛЬФО́Н (фенилсульфон) $C_6H_5SO_2C_6H_5$, мол м 218,27, сероватые кристаллы, т пл 128–130 °С, т кип 379 °С, 232 °С/18 мм рт ст, d_4^{20} 1,355, $d_4^{141.5}$ 1,157, μ 16,76 10^{-30} Кл м (бензол), окислит -восстановит потенциал в 80%-ном водном спирте $E_{1/2}$ –2,12 В, γ 37,77 мН/м (137,5 °С), р-римость в 100 г эфира 1,2 г (0 °С), 2,56 г (25 °С), раств в горячем спирте, жидком NH_3, уксусной к-те, умеренно – в бензоле, практически не раств в холодной воде, плохо – в горячей

Д восстанавливается при кипячении в 75%-ном водном спирте (кат – Ni) до бензола, гидролизуется при кипячении в разб водном р-ре КОН до бензолсульфокислоты и бензола, а при плавлении с КОН при 220 °С – до фенола и бензола При нагр с дымящей H_2SO_4 при 100–120 °С превращается в 3 (фенилсульфонил)бензолсульфокислоту (ф-ла I), при 230 °С – в бензол-1,3-дисульфокислоту, при взаимод с бутиллитием в эфире с послед насыщением р-ра CO_2 – в 2-(фенилсульфонил)бензойную к-ту (II) и *бис*-(2-карбоксифенил)сульфон (III)



Нитруется конц HNO_3 при 20 °С с образованием 2,4,6-тринитрорезорцина (стифниновой к-ты, IV) и отщеплением бензолсульфокислоты



В пром-сти Д получают пропусканием паров бензола через колонку с 95%-ной H_2SO_4, нагретую до 260 °С, или взаимод бензолсульфохлорида с бензолом при 80–110 °С (кат – $FeCl_3$) Препаративные способы взаимод бензола с бензолсульфохлоридом при 30 °С (кат – $AlCl_3$), окисление дифенилсульфида избытком H_2O_2 в уксусной к-те при 20 °С

Применяют Д и нек-рые его производные, напр 4-хлордифенилсульфон (т пл 94–98 °С), 2,4,4',5'-тетрахлордифенилсульфон (т пл 145–147 °С), как акарициды, дигидразид дифенилсульфон-3,3'-дисульфокислоты (ф-ла V) – как порообразователь

Лит Оаэ Сигеру Химия органических соединений серы пер с япон М 1975 с 329 Промышленные хлорорганические продукты Справочник под ред Л А Ошина М 1978 с 370

Н Б Карпова

N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНА (N,N'-дифенилтиокарбамид, тиокарбамид, тиокарбанилид, тиомал ФД) $(C_6H_5NH)_2CS$, мол м 228,31, бесцв кристаллы, т пл 154 °С, плотн 1,28 г/см³, не раств в воде, раств в ацетоне При нагр выше т ры плавления или при действии к-т разлагается до фенилизотиоцианата Амфотерна Энергично взаимод с диметилсульфатом, алкилгалогенидами и др алкилирующими агентами, давая соли N,N'-дифенилизотиомочевины $RSC(=NC_6H_5)NHC_6H_5$ HX При взаимод с HgO, $(C_6H_5)_3P$ в присут CCl_4 или с диэтиловым эфиром азодикарбоновой к-ты образует N,N'-дифенилкарбодиимид, с NH_3 или с первичными аминами в присут ZnO – N,N'-дифенилгуанидин или его производные

Получают Д взаимод анилина с фенилизотиоцианатом или с CS_2 в присут оснований и $NaHSO_3$, напр

$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow{CS_2} [C_6H_5N{=}C{=}S] \xrightarrow{C_6H_5NH_2} (C_6H_5NH)_2CS$$

Д.– ускоритель вулканизации (для каучуков, вулканизуемых серой, и хлоропреновых латексов; обесцвечивает цветные резины, вызывает подвулканизацию); стабилизатор поливинилхлорида; флотореагент; экстрагент для выделения и фотометрич. определения платиновых металлов; промежут. продукт в синтезе дифенилгуанидина и фенилизотиоцианата.

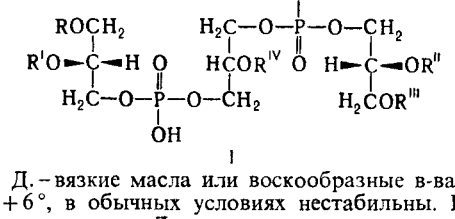
Макс. доза Д., не вызывающая гибель кроликов, 1,5 г/кг (перорально). Т. воспл. 50 °С, т. самовоспл. 910 °С, ниж. КПВ для пылевоздушной смеси 5,2 г/м^3.

А Ф Коломиец Н.Д Чкаников

ДИФОСГЕ́Н (трихлорметилхлоркарбонат) $CCl_3OC(O)Cl$, мол. м. 197,85; слегка дымящая на воздухе бесцв. жидкость с запахом прелого сена; т. пл. –57 °С; т. кип. 128 °С; ур-ние температурной зависимости плотности $d_4^t = 1{,}6745 - 0{,}0017096t$; n_D^{22} 1,4566; η 0,75 мПа·с (20 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (мм рт. ст.) = $7{,}7859 - 1968{,}09/T$ (от –20 до 127 °С); летучесть 120 мг/л (20 °С); плохо раств. в воде, хорошо – в орг. р-рителях. Реакционноспособное соед., обладает св-вами как хлорангидридов, так и сложных эфиров. Легко гидролизуется горячей водой. Энергично реагирует с водными р-рами щелочей, NH_3, аминов, Na_2S (эти р-ции могут использоваться для дегазации Д.). При 250–300 °С количественно разлагается с образованием фосгена; в присут. катализаторов (активный уголь, Fe, Al, Zn, Sb и их галогениды) разложение начинается ок. 25 °С (довольно быстро при 100 °С). Получают Д. фотохим. хлорированием метилхлоркарбоната $CH_3OC(O)Cl$. В концентрации 0,005 мг/л раздражает глаза и верхние дыхат. пути. Смертельная конц. 1 мг/л при экспозиции 5 мин (0,5–0,7 мг/л – 15 мин). Скрытый период действия – до 6–8 ч. Характерен кумулятивный эффект. Применялся как ОВ в 1-ю мировую войну. Защита от Д.– противогаз.

В. И. Емельянов

ДИФОСФАТИДИЛГЛИЦЕРИ́НЫ [1,3-*бис*-(3-*sn*-фосфатидил) глицерины; 1,3-*бис*-(1,2-диацил-*sn*-глицеро-3-фосфо)-глицерины; кардиолипины], соед. общей ф-лы I, где R, R^I, R^{II} и R^{III} – ацилы высших жирных к-т, R^{IV} = H. Содержатся в тканях животных, в высших растениях, дрожжах и большинстве бактерий. Один из основных фосфолипидов митохондрий, в к-рых находится гл. обр. во внутр. мембране. Обычно содержание Д. в прир. объектах не превышает 10% от кол-ва всех фосфолипидов; исключение – актиномицеты, у к-рых на долю Д. приходится до 60%.



I

Прир. Д. – вязкие масла или воскообразные в-ва, $[\alpha]_D$ от +5 до +6°, в обычных условиях нестабильны. Под действием р-ров щелочи Д. отщепляют остатки жирных к-т и превращаются в 1,3-*бис*-(*sn*-глицеро-3-фосфо) глицерин ($R = R^I = R^{II} = R^{III} = R^{IV} = H$). Д. единств. известные глицерофосфолипиды, обладающие иммуногенными св-вами, и наиб. ненасыщенная фосфолипидная фракция. В стрептококках обнаружены глюкозилированные Д. (R^{IV} = α-D-глюкопиранозил).

Биосинтез Д. осуществляется из двух молекул фосфатидилглицерина, при этом ф-цию кофактора выполняет цитидиндифосфатдиацилглицерин. Прир. Д. выделяют гл обр. из сердечной мышцы крупного рогатого скота; для их очистки применяют хроматографич. методы. Хим. синтез Д : конденсация $RCOOCH_2CH(OOCR^I)CH_2OP(=O)(OCH_2Ph)OAg$ с $ICH_2CH(OR^{II})CH_2I$ или $RCOOCH_2CH(OOCR^I)CH_2I$ с $AgO(PhCH_2O)P(=O)OCH_2CH(OR^{II})CH_2OP(=O)(OCH_2Ph)OAg$ (R – любой алкил, R^{II} – *трет*-бутил или CH_2Ph) Обе р-ции с выходом 65-75% приводят к $[RCOOCH_2CH(OOCR^I)CH_2OP(=O)(OCH_2Ph)OCH_2]_2CHOR^{II}$, из к-рого после удаления защитных групп получают Д.

Для обнаружения Д. в липидных смесях обычно используют тонкослойную хроматографию на силикагеле; количеств. анализ проводят по фосфору. Д. применяют в качестве липидного гаптена при серологич. диагностике сифилиса (р-ция Вассермана).

С Г Батраков

ДИФРАКЦИО́ННЫЕ МЕ́ТОДЫ исследования структуры в-ва, основаны на изучении углового распределения интенсивности рассеяния исследуемым в-вом излучения – рентгеновского (в т. ч. синхротронного), потока электронов или нейтронов и мёссбауэровского γ-излучения. Соотв. различают *рентгенографию, электронографию, нейтронографию* и мёссбауэрографию (см. ниже). Во всех случаях первичный, чаще всего монохроматич., пучок направляют на исследуемый объект и анализируют картину рассеяния. Рассеянное излучение регистрируется фотографически (рис. 1) или с помощью счетчиков. Поскольку длина волны излучения составляет обычно не более 0,2 нм, т. е. соизмерима с расстояниями между атомами в в-ве (0,1–0,4 нм), то рассеяние падающей волны представляет собой дифракцию на атомах. По дифракц. картине можно в принципе восстановить атомную структуру в-ва. Теория, описывающая связь картины упругого рассеяния с пространств. расположением рассеивающих центров, для всех излучений одинакова. Однако, поскольку взаимод. разного рода излучений с в-вом имеет разную физ. природу, конкретный вид и особенности дифракц. картины определяются разиыми характеристиками атомов. Поэтому различные Д. м. дают сведения, дополняющие друг друга.

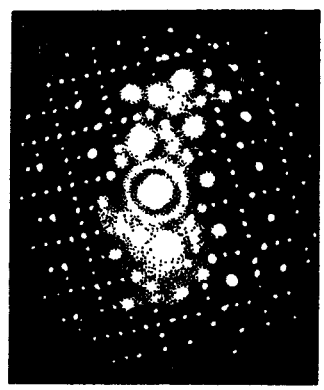


Рис 1 Электронограмма кристалла $BaCl_2\ 2H_2O$.

Осиовы теории дифракции. Плоскую монохроматич. волну с длиной волны λ и волновым вектором $\boldsymbol{k}_0$, где $|\boldsymbol{k}_0| = 2\pi/\lambda$, можно рассматривать как пучок частиц с импульсом $\boldsymbol{p}$, где $|\boldsymbol{p}| = h/\lambda$; h – постоянная Планка. Амплитуда F волны (с волновым вектором $\boldsymbol{k}$), рассеянной совокупностью из n атомов, определяется ур-нием:

$$F(\boldsymbol{s}) = \sum_{j=1}^{n} f_j(\boldsymbol{s}) \exp[2\pi i(\boldsymbol{s}\boldsymbol{r}_j)],$$

где вектор $\boldsymbol{s} = (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0)/2\pi$, $s = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ – угол рассеяния, $f_j(s)$ – атомный фактор, или фактор атомного рассеяния, т. е. ф-ция, определяющая амплитуду рассеяния изолированным j-м атомом (или ионом); $\boldsymbol{r}_j$ – его радиус-вектор. Аналогичное выражение можно записать, если считать, что объект объемом V обладает непрерывной рассеивающей плотностью $\rho(\boldsymbol{r})$:

$$F(\boldsymbol{s}) = \int_V \rho(\boldsymbol{r}) \exp[2\pi i(\boldsymbol{s}\boldsymbol{r})]dV.$$

По такой же ф-ле рассчитывают и атомный фактор $f(s)$, при этом $\rho(\boldsymbol{r})$ описывает распределение рассеивающей плотности внутри атома. Значения атомного фактора специфичны для каждого вида излучения.

Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Соответствующий атомный фактор f_p при $\theta = 0$ численно равен числу электронов Z в атоме, если f_p выражен в т. наз. электронных единицах, т. е. в относит. единицах амплитуды рассеяния рентгеновского излучения одним своб. электроном. С увеличением угла рассеяния f_p уменьшается (рис. 2)

Рассеяние электронов определяется электростатич потенциалом атома $\varphi(r)$ (r – расстояние от центра атома). Атомный фактор для электронов $f_э$ связан с f_p соотношением:

$$f_э(s) = \frac{8\pi^2 me^2}{h^2}\,\frac{Z - f_р(s)}{s^2},$$

где e – заряд электрона, m – его масса. Абс. значения $f_э$ ($\sim 10^{-8}$ см) значительно больше, чем $f_р$ ($\sim 10^{-11}$ см), т. е. атом рассеивает электроны сильнее, чем рентгеновские лучи, $f_э$ уменьшается с ростом $\sin\theta/\lambda$ более резко, чем $f_р$, но зависимость $f_э$ от Z слабее (рис 3)

Нейтроны рассеиваются ядрами атомов (фактор $f_я$), а также благодаря взаимодействию магн. моментов нейтронов с отличными от нуля магн моментами атомов (фактор $f_{нм}$). Радиус действия ядерных сил очень мал ($\sim 10^{-6}$ нм), поэтому величины $f_я$ практически не зависят от θ Кроме того, факторы $f_я$ не зависят монотонно от ат. н. Z и, в отличие от $f_р$ и $f_э$, могут принимать отрицат. значения По абс величине

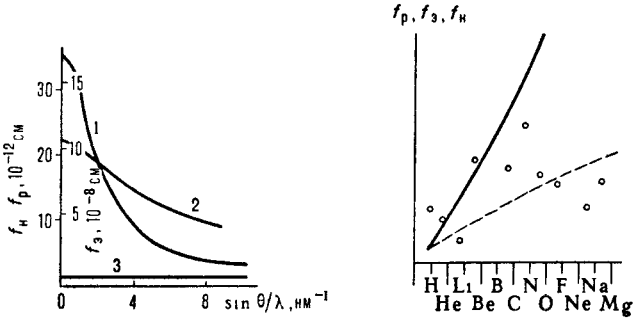


Рис 2 Зависимость абсолютных значений атомных факторов рентгеновских лучей (1), электронов (2) и нейтронов (3) от угла рассеяния θ (для Pb)

Рис 3 Относительная зависимость усредненных по углу атомных факторов рентгеновских лучей (сплошная линия), электронов (штриховая) и нейтронов (кружки) от атомного номера Z

$f_н \sim 10^{-12}$ см. При точных расчетах рассматривают отклонения распределения электронной плотности или потенциала атомов от сферич. симметрии и т. наз. атомно-температурный фактор, учитывающий влияние тепловых колебаний атомов на рассеяние.

Для мёссбауэровского γ-излучения помимо рассеяния на электронных оболочках атомов существ. роль может играть резонансное рассеяние на ядрах (напр., ^{57}Fe), для к-рых наблюдается эффект Мессбауэра, что и используется в структурном анализе. Фактор рассеяния $f_м$ зависит от волновых векторов и векторов поляризации падающей и рассеянной волн.

Интенсивность $I(s)$ рассеяния объектом пропорциональна квадрату модуля амплитуды: $I(s) \sim |F(s)|^2$. Экспериментально можно определить лишь модули $|F(s)|$, а для построения ф-ции рассеивающей плотности $\rho(r)$ необходимо знать также фазы $\varphi(s)$ для каждого s. Тем не менее теория Д. м. позволяет по измеренным $I(s)$ получить ф-цию $\rho(r)$, т. е определить структуру в-в При этом лучшие результаты получают при исследовании кристаллов.

Структурный анализ кристаллов. Монокристалл представляет собой строго упорядоченную систему, поэтому при дифракции образуются лишь дискретные рассеянные пучки, для к-рых вектор рассеяния $\boldsymbol{s}$ равен т. наз. вектору обратной решетки $\boldsymbol{H}_{hkl}$;

$$\boldsymbol{H}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*,$$

где $\boldsymbol{a}^* = [\boldsymbol{bc}]/\Omega$, $\boldsymbol{b}^* = [\boldsymbol{ca}]/\Omega$, $\boldsymbol{c}^* = [\boldsymbol{ab}]/\Omega$, $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$ и $\boldsymbol{c}$ – параметры ячейки кристалла, Ω – ее объем, $\Omega = (\boldsymbol{a}[\boldsymbol{bc}])$ Распределение рассеивающей плотности в элементарной ячейке представляется в виде ряда Фурье.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{\Omega}\sum_{h\ k\ l} \boldsymbol{F}_{hkl}\exp[-2\pi i(hx + ky + lz)],$$

где h, k, l т наз миллеровские индексы отражающей плоскости, $\boldsymbol{F}_{hkl} = |F_{hkl}|\exp[i\varphi_{hkl}]$ - соответствующая структурная амплитуда рассеянного излучения, φ_{hkl} – ее фаза. Для построения ф-ции $\rho(x, y, z)$ по экспериментально определяемым величинам $|F_{hkl}|$ применяют метод проб и ошибок, построение и анализ ф-ции межатомных расстояний, метод изоморфных замещений, прямые методы определения фаз (см *Рентгенография*). Обработка эксперим. данных на ЭВМ позволяет восстанавливать структуру в виде карт распределения рассеивающей плотности (рис. 4)

Структуры кристаллов изучают гл. обр. с помощью *рентгеновского структурного анализа*. Этим методом определено более 100 тыс. структур неорг. и орг. кристаллов. Для неорг. кристаллов с применением разл. методов уточнения (учет поправок на поглощение, анизотропию атомно-температурного фактора и т. д.) удается восстановить ф-цию $\rho(r)$ с разрешением до 0,05 нм и определять расстояния между

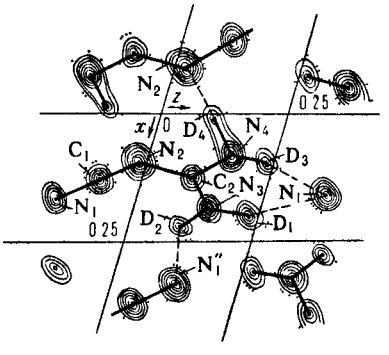


Рис. 4 Проекция ядерной плотности кристаллич структуры дейтерированного дициандиамида $C_2N_4D_4$ Пунктиром соединены атомы, связанные водородной связью.

атомами с точностью $\sim 10^{-4}$ нм. Это позволяет определять анизотропию тепловых колебаний атомов, особенности распределения электронов, обусловленные хим. связью, и т. д. С помощью рентгеноструктурного анализа удается расшифровывать атомные структуры кристаллов белков, молекулы к-рых содержат тысячи атомов.

Дифракция рентгеновских лучей используется также для изучения дефектов в кристаллах (в рентгеновской топографии), исследования приповерхностных слоев (в рентгеновской спектрометрии), качеств. и количеств. определения фазового состава поликристаллич. материалов (в *рентгеновском фазовом анализе*) и др.

Электронография как метод изучения структуры кристаллов имеет след. особенности: 1) взаимод. в-ва с электронами намного сильнее, чем с рентгеновскими лучами, поэтому дифракция происходит в тонких слоях в-ва толщиной 1–100 нм, 2) $f_э$ зависит от атомного номера слабее, чем $f_р$, что позволяет проще определять положение легких атомов в присут. тяжелых; 3) благодаря тому что длина волны обычно используемых быстрых электронов с энергией 50–100 кэВ составляет ок. $5\cdot10^{-3}$ им, геом. интерпретация электронограмм существенно проще. Структурная электронография широко применяется для исследования тонкодисперсных объектов, а также для изучения разного рода текстур (глинистые минералы, пленки полупроводников и т. п.). Дифракция электронов низких энергий (10–300 эВ, λ 0,1–0,4 нм) – эффективный метод исследования пов-стей кристаллов: расположения атомов, характера их тепловых колебаний и т. д. *Электронная микроскопия* восстанавливает изображение объекта по дифракц. картине и позволяет изучать структуру кристаллов с разрешением 0,2–0,5 нм.

Источниками нейтронов для структурного анализа служат ядерные реакторы на быстрых нейтронах, а также импульсные реакторы Спектр пучка нейтронов, выходящих из канала реактора, непрерывен вследствие максвелловского распределения нейтронов по скоростям (его максимум при 100 °С соответствует длине волны 0,13 нм). Монохроматизацию пучка осуществляют разными способами – с помощью кристаллов-монохроматоров и др. Нейтронография используется, как правило, для уточнения и дополнения рентгеноструктурных данных. Отсутствие монотонной зависимости

$f_н$ от атомного номера позволяет достаточно точно определять положение легких атомов. Кроме того, изотопы одного и того же элемента могут иметь сильно различающиеся значения $f_н$ (так, $f_н$ у водорода $3{,}74\cdot10^{-13}$ см, у дейтерия $6{,}67\cdot10^{-13}$ см). Это дает возможность изучать расположение изотопов и получать дополнит. сведения о структуре путем изотопного замещения (рис. 4). Исследование магн. взаимод. нейтронов с магн. моментами атомов дает информацию о спинах магн. атомов.

Мёссбауэровское γ-излучение отличается чрезвычайно малой шириной линии – ок. 10^{-8} эВ (тогда как ширина линии характеристич. излучения рентгеновских трубок ок. 1 эВ). Это обусловливает высокую временну́ю и пространств. согласованность резонансного ядерного рассеяния, что позволяет, в частности, изучать магн. поле и градиент электрич. поля на ядрах. Ограничения метода – слабая мощность мёссбауэровских источников и обязательное присутствие в исследуемом кристалле ядер, для к-рых наблюдается эффект Мёссбауэра.

Структурный анализ некристаллических веществ. Отдельные молекулы в газах, жидкостях и твердых аморфных телах по-разному ориентированы в пространстве, поэтому определить фазы рассеянных волн, как правило, невозможно. В этих случаях интенсивность рассеяния обычно представляют с помощью т. наз. межатомных векторов $\boldsymbol{r}_{jk}$, к-рые соединяют пары разл. атомов (j и k) в молекулах: $\boldsymbol{r}_{jk} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k$. Картина рассеяния усредняется по всем ориентациям:

$$I(s) = I(s) = \sum_{j=1}^{n} f_j^2 + \sum_{j\neq k}^{n(n-1)} f_j f_k \frac{\sin 2\pi s r_{jk}}{s r_{jk}},$$

где $r_{jk} = |\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_k|$. В правой части ур-ния первая сумма представляет собой т. наз. атомную составляющую рассеяния $I_а(s)$, вторая – мол. составляющую $I_м(s)$. По мол. составляющей рассчитывают ряд важных характеристик молекул, напр. т. наз. ф-цию радиального распределения (спектр межъядерных расстояний), по к-рой строят геом. модель молекулы. Приведенное выражение для $I(s)$ лежит в основе газовой электронографии – метода изучения строения своб. молекул в газе или паре.

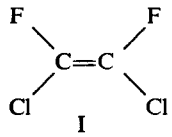
Атомную структуру в-ва можно исследовать с помощью т. наз. EXAFS-метода (рентгеновской спектроскопии на краю поглощения), в к-ром исследуемое в-во облучают синхротронным излучением с длиной волны, соответствующей краю полосы поглощения к.-л. атома (или атомов) в структуре. Тогда по полученному спектру поглощения получают данные о расположении атомов в окрестности выбранного атома (атомов).

Для систем, обладающих цилиндрич. симметрией (напр., полимеры, жидкие кристаллы), картина рассеяния представляет собой совокупность более или менее размытых кольцевых областей – диффузных пятен, по к-рой удается сделать ряд заключений о структуре объекта. При изучении стекол, разл. порошков, сплавов, р-ров макромолекул анализ рассеяния вблизи первичного пучка (т. наз. малоугловое рассеяние) позволяет определять такие характеристики дисперсной фазы, как средние размеры пор, кластеров, их распределение по размерам. При исследовании разбавленных р-ров идентичных частиц, напр. в случае биополимеров, интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей, что позволяет определять геом. параметры и массы исследуемых частиц.

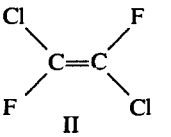
Лит Иверонова В И, Ревкевич Г П, Теория рассеяния рентгеновских лучей, М, 1972; Вилков Л В, Мастрюков В С, Садова Н И, Определение геометрического строения свободных молекул, Л., 1978, Бландел Т, Джонсон Л, Кристаллография белка, пер. с англ., М, 1979, Нозик Ю З, Озеров Р П, Хенниг К, Нейтроны и твердое тело, т 3, М, 1979, Современная кристаллография, под ред Б К Вайнштейна, т 1, М., 1979, Каулн Дж., Физика дифракции, пер с англ, М, 1979

Б К Вайнштейн, Д И Свергун

***сим*-ДИФТОРДИХЛОРЭТИЛЕ́Н**, мол. м. 132,93; бесцв. жидкость, р-римая в орг. р-рителях. Известны *цис*- и *транс*-Д. (ф-лы I и II соотв.; св-ва приведены в таблице).



I



II

СВОЙСТВА ИЗОМЕРОВ *сим*-ДИФТОРДИХЛОРЭТИЛЕНА

Показатель	*цис*-Д.	*транс*-Д.
Т. пл., °С	– 130,5	– 110,3
Т. кип., °С	21,1	22,0
d_4^0	1,4950	1,4936
n_D^0	1,3777	1,3798

Д. вступает в р-ции, характерные для фторолефинов, напр. присоединения, замещения атома Cl, фтордимеризации:

$$2CFCl{=}CFCl \xrightarrow[-110\,°C]{F_2} CF_2ClCFClCFClCF_2Cl$$

Получают в виде смеси изомеров (1:1) по р-ции:

$$CCl_3CCl_3 \xrightarrow[SbF_5]{SbF_3} CFCl_2CFCl_2 \xrightarrow{Zn} Д.$$

Используют Д. в орг. синтезе, в частности для получения перфторбутадиена. ПДК 1 мг/м^3 (рекомендуемая).

С И. Плетнев.

ДИФФЕРЕНЦИА́ЛЬНЫЙ ТЕРМИ́ЧЕСКИЙ АНА́ЛИЗ, см. *Термический анализ.*

ДИФФУЗИО́ННАЯ КИНЕ́ТИКА, см. *Макрокинетика.*

ДИФФУЗИО́ННО-КОНТРОЛИ́РУЕМЫЕ РЕА́КЦИИ, р-ции, скорость к-рых определяется диффузионным сближением реагирующих частиц, после чего их взаимод. происходит практически мгновенно. К Д.-к. р. относятся: бимолекулярная рекомбинация атомов и ионов в р-рах, рекомбинация и диспропорционирование радикалов и ион-радикалов, р-ции молекул со своб. атомами или радикалами в твердом теле и др. Кинетика Д.-к. р. описывается теорией, основанной на предположении о применимости к поступат. самодиффузии молекул макроскопич. законов диффузии Фика; о влиянии диффузионного массопереноса на кинетику хим. р-ций см. в ст. *Макрокинетика.* Теорию Д.-к. р. применяют для объяснения мн. процессов, связанных с диффузией микрочастиц: роста коллоидных частиц, электроосаждения, тушения люминесценции, диффузионного горения (роль диффундирующих частиц играет окислитель, распространяющийся в среде – капле горючего) и др.

Кинетич. особенности Д.-к. р. наглядно иллюстрируются на примере бимолекулярных процессов типа:

$$C_6H_5CH_2^{\cdot} + C_6H_5CH_2^{\cdot} \longrightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$$

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$$

$$CH_3COOH + CH_3COOH \longrightarrow CH_3C\overset{O\cdots H-O}{\underset{O-H\cdots O}{\diagup\!\diagdown}}CCH_3$$

Как правило, такие р-ции экзотермичны и имеют малую энергию активации ($\gtrsim$ 10 кДж/моль). Если они протекают в газовой фазе, их скорость определяют вероятностью соударений частиц или газокинетич. сечением (см., напр., *Ионы в газах*). В конденсир. фазе, напр. в р-ре, реагирующие частицы A и B, сталкиваясь с молекулами р-рителя, беспорядочно перемещаются до тех пор, пока не произойдет их встреча в одной структурной ячейке жидкости. Такую встречу можно рассматривать как образование диффузионной пары [A·B] в результате взаимной поступат. самодиффузии частиц. Р-ция происходит в две последоват. стадии

$$A + B \underset{k'_D}{\overset{k_D}{\rightleftharpoons}} A\cdot B \xrightarrow{k_C} \text{продукты,}$$

где k_D и k'_D – константы скорости

образования и распада диффузионной пары соотв., а κ_C характеризует скорость превращения диффузионной пары в продукты р-ции. Наблюдаемая на опыте константа скорости р-ции $\kappa_{набл} = \kappa_C\kappa_D(\kappa'_D + \kappa_C)^{-1}$. При выполнении условия $\kappa'_D \gg \kappa_C$ бимолекулярная р-ция протекает в кинетич. режиме и $\kappa_{набл} = \kappa_C = K_{AB}$, где $K_{AB} = \kappa_D/\kappa'_D$; при $\kappa_C > \kappa_D$ процесс лимитируется диффузией и $\kappa_{набл} = \kappa_D$.

Впервые проблема описания Д.-к. р. была проанализирована М. Смолуховским в применении к коагуляции коллоидов. В квазистационарном режиме скорость встречи частиц А и В: $v = 4\cdot10^{-3}\pi DrN_A[A][B]$ моль/(л·с), где D – сумма коэф. диффузии частиц А и В (см^2/с), r – сумма их радиусов (см), N_A – постоянная Авогадро. Частицы при этом рассматриваются как сферы, а жидкость, в к-рой они диффундируют, – как изотропная среда. Квазистационарный режим р-ции устанавливается за время $\tau \approx r^2/D$ (в низковязких жидкостях $\tau \sim 10^{-8} - 10^{-10}$ с). Если между частицами действуют силы притяжения или отталкивания (ионы или молекулы, обладающие дипольным моментом), то вместо R используют т. наз. эффективный радиус встречи (R_{eff}):

$$R_{eff} = [\int_R^\infty \exp(U/kT)\,dx/x^2]^{-1},$$

где U – потенциал межмолекулярных взаимодействий, k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра.

Коэф. диффузии связан с вязкостью р-рителя η. Согласно закону Стокса – Эйнштейна, для сферич. частицы радиуса r в изотропной среде $D = 10^6kT/6\pi r\eta$ и для двух одинаковых частиц $\kappa_D = 2{,}7\cdot10^3N_AkT/\eta$ (л/моль·с). Опытные данные обычно подтверждают предсказываемую этим соотношением зависимость κ_D от T/η, однако по абс. величине опытные и расчетные значения κ_D не всегда совпадают. Для лучшего совпадения вводят т. наз. фактор микротрения f, к-рый зависит от размеров диффундирующих частиц и молекул р-рителя, и используют ф-лу Стокса – Эйнштейна в виде: $D = 10^{-6}kT/6\pi r\eta f$.

Описанная теория позволяет рассчитывать константы скорости рекомбинации радикалов, напр. нек-рых алкильных, алкоксильных и феноксильных радикалов в углеводородных р-рителях, в хорошем согласии с экспериментом. В случае взаимод. частиц большого размера с определенным реакционным центром (атомом или атомной группой) на скорость Д.-к. р. существенно влияет взаимная ориентация частиц в структурной ячейке. Благоприятная для р-ции ориентация частиц, так же как и их встреча, обусловлена взаимными поворотами при случайных неупорядоченных столкновениях и потому рассматривается как результат вращат. и поступат. диффузии. Для р-ции многоатомных частиц требуется, как правило, их определенная взаимная ориентация. В этом случае реагенты обладают хим. анизотропией, к-рая характеризуется стерич. фактором $P \leqslant 1$. Д.-к. р. химически анизотропных реагентов рассматривают как контролируемую диффузией встречу двух частиц – сфер с «черными пятнами», при к-рой происходит контакт черных пятен. Константа скорости такой р-ции $\kappa_D = 4\pi10^{-3}DN_AR_{eff}$ л/(моль·с), где R_{eff} связан с суммой радиусов частиц r и стерич. фактором P соотношением: $R_{eff} = 3/16\pi r\sqrt{P}$, т. е. κ_D прямо пропорциональна не P, как для р-ций в газовой фазе, а $\sqrt{P}$ вследствие повторных встреч частиц в клетке, к-рые сопровождаются поворотом частиц, что приводит к усреднению P.

Д.-к. р. изучаются методами, разработанными для быстрых р-ций, в частности импульсным фотолизом, импульсным радиолизом, методом прерывистого освещения, ЭПР и др. Константы скорости рекомбинации атомов и радикалов в р-рах имеют значения порядка 10^9–10^8 л/(моль·с)

Лит Эйтелис С Г, Тигер Р П, Кинетика реакций в жидкой фазе, М, 1973, Мелвин-Хьюз Э А, Равновесие и кинетика реакций в растворах, пер с англ, М, 1975, Овчинников А А, Тимашев С Ф, Белый А А, Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов, М, 1986.

Е Т Денисов.

ДИФФУЗИО́ННЫЕ ПРОЦЕ́ССЫ, см. *Массообмен.*

ДИФФУЗИО́ННЫЙ ПОТЕНЦИА́Л, разность потенциалов на границе двух соприкасающихся р-ров электролитов. Обусловлен тем, что скорости переноса катионов и анионов через границу, вызванного различием их электрохим. потенциалов в р-рах 1 и 2, различны. Наличие Д. п. может вызывать погрешность при измерениях электродного потенциала, поэтому Д. п. стремятся рассчитать или устранить. Точный расчет невозможен из-за неопределимости коэф. активности ионов, а также отсутствия сведений о распределении концентраций ионов в пограничной зоне между соприкасающимися р-рами. Если в контакте находятся р-ры одного и того же z, z-зарядного электролита (z – число катионов, равное числу анионов) разл. концентраций и можно считать, что числа переноса анионов и катионов, соотв. t_+ и t_-, не зависят от их активности, а коэф. активности анионов и катионов равны между собой в обоих р-рах, то Д. п.

$$E_д = \frac{RT}{zF}(t_+ - t_-)\ln\frac{a_2}{a_1},$$

где a_1 и a_2 – средние активности ионов в р-рах 1 и 2, T – абс. т-ра, R – газовая постоянная, F – постоянная Фарадея. Имеются и др. приближенные ф-лы для определения Д. п. Снизить Д. п. до малой величины во мн. случаях можно, разделив р-ры 1 и 2 «солевым мостиком» из концентрир. р-ра соли, катионы и анионы к-рой имеют примерно равные числа переноса (KCl, NH_4NO_3 и др.).

Лит Феттер К, Электрохимическая кинетика, пер с нем, М, 1967, с. 70–76, Ротинян А Л, Тихонов К И, Шошина И А, Теоретическая электрохимия, Л, 1981, с 131-35

А Д Давыдов

ДИФФУЗИО́ННЫЙ ТОК, электродный ток в условиях, когда скорость электрохим. р-ции определяется скоростью подвода реагирующего в-ва к пов-сти электрода или отвода от этой пов-сти продуктов р-ции.

Перенос реагирующих в-в в р-ре электролита может осуществляться по трем механизмам: диффузии, миграции и конвекции. Соотв. поток в-ва от электрода или к нему можно рассматривать как сумму диффузионной, миграционной и конвективной составляющих. Первая обусловлена наличием градиента концентрации в-ва c в направлении x от электрода в т. наз. диффузионном слое, где концентрация изменяется от значения в объеме жидкости до значения на пов-сти электрода за счет расходования из р-ра или образования в-ва в электрохим. р-ции. Вторая связана с миграцией ионов из-за наличия градиента электрич. потенциала $\partial E/\partial x$ в диффузионном слое. Третья связана с переносом в-ва к электроду или от него потоком жидкости в межэлектродном пространстве. Скорость движения р-ра v уменьшается при приближении к электроду и в простейшем случае становится равной нулю на его пов-сти. Поэтому выражение для Д. т. содержит два слагаемых – диффузионное и миграционное. При этом v оказывает влияние на Д. т., изменяя толщину диффузионного слоя, т. е. градиенты концентрации и потенциала, к-рые увеличиваются при увеличении v.

В разб. р-рах электролитов для плотности i_j Д. т. частиц j-го сорта (катионов):

$$i_j = z_jFD_j\frac{\partial c_j}{\partial x} + \frac{z_j^2F^2D_jc_j}{RT}\frac{\partial E}{\partial x},$$

где z_j и D_j – соотв. зарядовое число и коэф. диффузии ионов j-го сорта, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абс. т-ра.

Решение системы ур-ний приведенного здесь типа для частиц всех сортов, имеющихся в р-ре, при определенных условиях м. б. использовано для разл. практич. целей, напр. для расчета т.н. предельного Д. т., к-рый достигается при обращении в нуль приэлектродной концентрации разряжающихся на электроде частиц. Измеряя величину предельного Д. т. (*Вольтамперометрия*) или переходное время, за к-рое достигается предельный Д. т. (*Хронопотенциометрия*), можно проводить количеств. анализ р-ров (определять c_j) или определять D_j.

Лит Ньюмен Дж, Электрохимические системы, пер с англ, М, 1977, с 243 330, Дамаскин Б Б, Петрий О А, Введение в электрохимическую кинетику, 2 изд, М, 1983, с 143–228 *А Д Давыдов*

ДИФФУЗИО́ННЫЙ ФОТОГРАФИ́ЧЕСКИЙ ПРОЦЕ́СС, см. *Репрография.*

ДИФФУЗИО́ННЫХ ПЛАМЁН МЕ́ТОД, используется для определения констант скорости быстрых бимолекулярных газофазных р-ций, отдельных стадий сложных р-ций, напр. параллельных би- и тримолекулярных р-ций с образованием конденсирующихся продуктов. Принцип метода заключается в определении профиля концентрации (см. *Реакторы химические*) либо одного из реагентов, вводимого из точечного источника в атмосферу второго реагента, либо продукта р-ции. При выполнении ряда условий сферич. зона р-ции достаточно точно описывается ур-ниями диффузии с учетом кинетики хим. р-ции, поэтому экспериментально найденный профиль концентрации позволяет вычислить константу скорости р-ции. Концентрации измеряют обычно методами оптич. спектроскопии или масс-спектроскопии. Д. п. м. имеет неск. модификаций, из к-рых наиб. простым и распространенным является термометрический вариант, основанный на подобии концентрационных и температурных полей в поле р-ции. Он позволяет вычислять константу скорости р-ции по результатам сравнительно точного определения температурного профиля в зоне р-ции при условии, что известен ее продукт.

Необходимые условия корректности Д. п. м.: 1) значит. превышение концентрации «атмосферного» реагента над концентрацией реагента, вводимого в зону р-ции; 2) достаточно малая линейная скорость потока вводимого реагента, обеспечивающая практически во всей зоне р-ции диффузионный массоперенос; 3) для термометрич. варианта – отсутствие хим. и неконтролируемых физ. возмущений в зоне р-ции при введении в нее датчика т-ры.

ДИФФУЗИОФОРЕ́З, см. *Электроповерхностные явления.*

ДИФФУ́ЗИЯ (от лат. diffusio – распространение, растекание, рассеивание), перенос частиц разной природы, обусловленный хаотич. тепловым движением молекул (атомов) в одно- или многокомпонентных газовых либо конденсир. средах. Такой перенос осуществляется при наличии градиента концентрации частиц или при его отсутствии; в последнем случае процесс наз. самодиффузией (см. ниже). Различают Д. коллоидных частиц (т. наз. броуновская Д), в твердых телах, молекулярную, нейтронов, носителей заряда в полупроводниках и др.; о переносе частиц в движущейся с определенной скоростью среде (конвективная Д) см. *Массообмен, Переноса процессы,* о Д. частиц в турбулентных потоках см. *Турбулентная диффузия.* Все указанные виды Д. описываются одними и теми же феноменологич соотношениями.

Осиовиые поиятия. Главной характеристикой Д. служит плотность диффузионного потока J – кол-во в-ва, переносимого в единицу времени через единицу площади пов-сти, перпендикулярной направлению переноса. Если в среде, где отсутствуют градиенты т-ры, давления, электрич. потенциала и др., имеется градиент концентрации $c\,(x, t)$, характеризующий ее изменение на единицу длины в направлении x (одномерный случай) в момент времени t, то в изотропной покоящейся среде

$$J = -D\frac{\partial c}{\partial x}, \qquad (1)$$

где D – коэффициент Д ($м^2/с$); знак «минус» указывает на направление потока от бо́льших концентраций к меньшим. Пространственно-временно́е распределение концентрации:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(-J) = \frac{\partial}{\partial x}D\frac{\partial c}{\partial x}. \qquad (2)$$

Ур-ния (1) и (2) наз. первым и вторым законами Фика. Трехмерная Д. $[c\,(x, y, z, t)]$ описывается ур-ниями:

$$\boldsymbol{J} = -D\,\mathrm{grad}\,c \qquad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial c}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right), \qquad (4)$$

где $\boldsymbol{J}$ – вектор плотности диффузионного потока, grad – градиент поля концентрации.

Перенос частиц в среде осуществляется как последовательность их случайных перемещений, причем абс. величина и направление каждого из них не зависят от предыдущих. Диффузионное движеиие в среде каждой частицы обычно характеризуют среднеквадратичным смещением L^2 от исходного положения за время t. Для трехмерного пространства справедливо первое соотношение Эйнштейна: $L^2 = GDt$. Т. обр., параметр D характеризует эффективность воздействия среды на частицы.

В случае Д. в многокомпонентных смесях в отсутствие градиентов давления и т-ры (изобарно-изотермич. Д.) для упрощения описания взаимного проникновения компонентов при наличии градиентов их концентраций вводят т. наз. коэффициенты взаимной Д. Напр., при одномерной Д. в двухкомпоиентной системе выражение для диффузионного потока одного из компонентов принимает вид:

$$J_1 = -D_{12}\frac{\partial c_1}{\partial x} = D_{21}\frac{\partial c_2}{\partial x}, \qquad (5)$$

где $c_1 + c_2 = \mathrm{const}$, $D_{12} = D_{21}$ – коэф. взаимной Д. обоих компонентов.

В результате неравномерного нагревания среды под влиянием градиента т-ры происходит перенос компонентов газовых или жидких смесей – термодиффузия (в р-рах – эффект Соре). Если между отдельными частями системы поддерживается постоянная разность т-р, то вследствие термодиффузии в объеме смеси появляются градиенты концентрации компонентов, что инициирует обычную Д. Последняя в стационарном состоянии (при отсутствии потока в-ва) уравновешивает термодиффузию, и в системе возникает разность концентраций компонентов. Это влияние лежит в основе одного из методов разделения изотопов, а также термодиффузионного разделения нефтяных фракций.

При внеш воздействии на систему градиента давления или гравитац поля возникает бародиффузия. Примеры: диффузионное осаждение мелких взвешенных частиц при столкновении их с молекулами газа (см. *Пылеулавливание*); баромембранные процессы – обратный осмос, микро- и ультрафильтрация (см. *Мембранные процессы разделения, Осмос*).

Действие на систему внеш. электрич поля вызывает направленный перенос заряженных частиц – электродиффузию. Примеры: электромембранные процессы, напр. электродиализ – разделение под действием электрич. тока ионизированных соед. вследствие избират. переноса ионов через ионообменные мембраны, Д. носителей заряда – перемещение электронов проводимости и дырок, обусловленное неоднородностями их концентрации в полупроводниках.

Математически законы Фика аналогичны ур-ниям *теплопроводности* Фурье. В основе такой аналогии лежат общие закономерности необратимых процессов перераспределения интенсивных параметров состояния (концентрации, т-ры, давления и др) между разл. частями к-л. системы при стремлении ее к термодинамич. равновесию. При малых отклонениях системы от него эти закономерности описываются линейными соотношениями между потоками физ. величин и термодинамич. силами, т е. градиентами параметров, вызывающими указанные отклонения. В частности, диффузионный поток частиц данного типа, помимо градиентов концентраций частиц каждого типа, может при соответствующих условиях в большей степени определяться градиентами др. интенсивных параметров и внеш. силами. В общем виде связь между потоками и силами описывается феноменологич ур-ниями *термодинамики необратимых процессов.* Напр, в случае электронейтральной бинарной газовой системы при наличии градиента т-ры $\partial T/\partial x$, градиента давления $\partial p/\partial x$ и градиента электрич. потенциала $\partial\varphi/\partial x$ выражение для диффузионного потока частиц с заря-

дом q_i в одномерном случае принимает вид

$$J_i = -c(x)\left[D_{12}\frac{\partial n_i}{\partial x} - D_p\frac{\partial \ln p}{\partial x} + D_T\frac{\partial \ln T}{\partial x}\right] - \mu_i n_i\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (6)$$

где c – общее число частиц смеси в единице объема, $n_i = c_i/c$ – относит доля частиц i-го компонента ($i = 1, 2$), D_p, D_T – коэф баро- и термодиффузии, $\mu_i = q_i D/kT$ (соотношение Нернста–Эйнштейна) – подвижность частиц 1-го компонента в электрич поле, k – постоянная Больцмана, T – абс т-ра Напр, в бинарной газовой смеси при постоянном давлении и отсутствии внеш сил полный диффузионный поток

$$J_i = -cD_{12}\frac{\partial n_i}{\partial x} - c(D_T/T)\frac{\partial T}{\partial x} \quad (7)$$

При отсутствии потока ($J = 0$) распределение концентраций находят по ф-ле

$$\frac{\partial n_i}{\partial x} = -(k_T/T)\frac{\partial T}{\partial x}, \quad (8)$$

где $k_T = D_T/D_{12}$ Коэф D_T в значит степени зависит от межмолекулярного взаимод, поэтому его изучение позволяет исследовать межмолекулярные силы в разл средах

Одновременно с диффузионным переносом частиц посторонних в-в (примесей), неравномерно распределенных в к-л среде, происходит самодиффузия – случайное перемещение частиц самой среды, хим состав к-рой при этом не изменяется Данный процесс, наблюдаемый даже в отсутствие в системе термодинамич сил, описывается ур-ниями Фика, в к-рых D заменен параметром D_c, называемым коэф самодиффузии Эффекты самодиффузии могут приводить к сращиванию двух пришлифованных образцов одного и того же в-ва, спеканию порошков при пропускании через них электрич тока, к растягиванию тел под действием подвешеного к ним груза (диффузионная ползучесть материалов) и т д

При взаимной диффузии в твердых телах поток атомов одного сорта может превосходить идущий в обратном направлении поток атомов др сорта, если для нескомпенсир вакансий (а возможно, и для нескомпенсир атомов) имеются стоки При этом в кристалле появляются поры, приводящие к нарушению устойчивости кристаллич решетки как мех системы и, вследствие этого, к смещению кристаллич плоскостей как целого (эффект Киркиндаля) В частности, при взаимной диффузии в бинарных металлич системах наблюдается перемещение «инертных» меток, напр тонких тугоплавких проволочек из Mo или W диаметром неск мкм внесенных в зону диффузии

Скорость диффузионного массопереноса в разл в-вах или материалах иногда удобно характеризовать константой их проницаемости $\Pi = D\gamma$ где γ – константа Генри, определяющая равновесную р-римость переносимого компонента В частности, выражение для стационарного потока молекул газа, диффундирующих через разделит перегородку (мембрану) толщиной δ, имеет вид $J = \Pi\Delta p/\delta$, где Δp – разность парциальных давлений разделяемых компонентов газовой смеси по обе стороны перегородки

Коэф Д существенно различаются для диффузионных процессов в газовых и конденсированных (жидких и твердых) средах наиб быстро перенос частиц происходит в газах (D порядка 10^{-4} м^2/с при нормальных т-ре и давлении), медленнее – в жидкостях (порядка 10^{-9}), еще медленнее – в твердых телах (порядка 10^{-12}) Проиллюстрируем указанные выводы на примерах молекулярной Д

Диффузия в газовых средах. Для оценки D в качестве характерного (среднего) смещения частиц принимают длину своб пробега молекул $l = u\tau$, где u и τ – средние скорость движения частиц и время между их столкновениями В соответствии с первым соотношением Эйнштейна $D \sim l^2\tau^{-1}$, более точно $D = 1/3\,lu$ Коэф Д обратно пропорционален давлению p газа, поскольку $l \sim 1/p$, с повышением т-ры T (при постоянном объеме) D возрастает пропорционально $T^{1/2}$, т к $u \sim \sqrt{T}$, с увеличением мол массы газа D снижается Согласно кинетич теории газов, коэф взаимной Д газов A и B в бинарной смеси (табл 1)

$$D_{AB} \sim \frac{T^{3/2}}{p(\sigma_A + \sigma_B)^2}\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right)^{1/2}, \quad (9)$$

где p – полное давление в системе, m_A и m_B – массы газов, σ_A и σ_B – параметры потенциала Леннард-Джонса (см, напр, *Абсорбция*)

Табл 1 – **КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ДЛЯ БИНАРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ**

Система	T К	$D_{AB}\,p\,10^6$, м^2 МПа/с
Ar He	298	7 39
Ar–O_2	263	0,78
Co_2–O_2	293	1 55
He O_2	298	7 39
H_2 NH_3	298	7 93
H_2 NH_3	533	21,77
H_2–N_2	298	7 94
H_2 N_2	573	21 75

Примечание p давление

Большой практич интерес представляет перенос газов через сквозные поры в твердых телах При относительно малых давлениях газа или размерах пор (r_0), когда частота столкновений молекул газа со стенками пор превышает частоту взаимных столкновений молекул, т е средняя длина их своб пробега $l \gg r_0$ (для нормального давления при $r_0 < 10^{-7}$ м), наблюдается т наз кнудсеновская Д При этом газовый поток через пористую перегородку пропорционален средней скорости молекул и константа газопроницаемости определяется из ур-ния

$$\Pi = \frac{8r_0 N_s \pi}{3N_A}(2\pi mkT)^{-1/2}, \quad (10)$$

где N_s – поверхностная плотность пор в перегородке Поскольку средияя скорость молекул обратно пропорциональна квадратному корню из их масс ($\Pi \sim 1/\sqrt{m}$), компоненты разделяемой газовой смеси проникают через поры мембраны с разл скоростями, в результате прошедшая через перегородку смесь обогащается более легкими компонентами С увеличением давления газа в таких пористых системах возрастает поверхностная концентрация молекул, адсорбированных на стенках пор Образовавшийся адсорбц слой может оказаться подвижным и перемещаться вдоль пов-сти поры, вследствие чего параллельно с объемным диффузионным переносом в ней возможна поверхностная Д газа Последняя оказывает иногда существ влияние на кинетику хим превращений, обусловливая неравновесное распределение в системе взаимод реагентов

Диффузия в конденсированных средах. В жидкостях и твердых телах Д осуществляется перескоками частиц из одного устойчивого положения в другое, расстояние между ними имеет порядок межмолекулярного Для таких перескоков необходимы локальная перестройка ближнего окружения каждой частицы (вероятность перестройки характеризуется энтропией активации ΔS) и случайное накопление в этой области нек-рого кол-ва тепловой энергии E_D (энергия активации Д) После перескока каждая частица оказывается в новом энергетически выгодном положении, а выделяющаяся энергия рассеивается в среде При этом $D = D_0\exp(-E_D/RT)$, где $D_0 = \nu\exp(\Delta S/R)$ – энтропийный фактор, зависящий от частоты «тепловых ударов» молекул среды ($\nu \sim 10^{12}$ с$^{-1}$), R – газовая постоянная

Диффузионное движение частиц в жидкости определяется ее вязкостными св-вами, размерами частиц и характеризуется их т наз подвижностью $\varkappa \sim D/kT$ откуда $D \sim \varkappa kT$ (второе соотношение Эйнштейна) Параметр $\varkappa$ – коэф пропорциональности между скоростью частицы u и движущей

силой F при стационарном движении с трением ($u = \varkappa F$). Напр., в случае сферически симметричных частиц радиусом r, для к-рых $\varkappa = 1/6\pi r\eta(T)$, справедливо ур-ние Стокса–Эйнштейна: $D = kT/6\pi r\eta(T)$, где $\eta(T)$ – коэф. динамич. вязкости среды в функции от т-ры. Повышение D с увеличением т-ры в жидкостях объясняется уменьшением плотности упаковки их молекул («разрыхлением структуры») при нагр. и, как следствие, возрастанием числа перескоков частиц в единицу времени. Коэф. Д. разных в-в в жидкостях приведены в табл. 2 и 3; характерные значения $E_D \sim 20$–40 кДж/моль.

Табл. 2. – **КОЭФФИЦИЕНТЫ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Растворенное в-во A	Р-ритель B	T, К	$D_{AB} \cdot 10^9$, м²/с
Водород	Водный р-р KCl (1 моль/л)	298	3,79
Водород	Водный р-р $MgSO_4$ (0,5 моль/л)	298	3,90
Водород	Водный р-р $MgSO_4$ (2 моль/л)	298	1,57
Диоксид углерода	Водный р-р NaCl (1,04 моль/л)	298	1,73
Вода	Анилин	293	0,70
Вода	Глицерин	293	0,0083
Вода	Этиленгликоль	293	0,18
Уксусная к-та	Ацетон	298	3,31

Табл. 3. **КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Растворенное в-во	Концентрация, моль/л	T, К	$D \cdot 10^9$, м²/с
Соляная к-та	0,10	285	2,29
Азотная к-та	0,05	293	2,62
Азотная к-та	0,25	293	2,59
Гидроксид натрия	0,05	288	1,49
Хлорид лития	0,05	291	1,12
Хлорид натрия	0,40	291	1,17
Хлорид натрия	0,80	291	1,19
Хлорид натрия	2,00	291	1,23

Коэф. Д. в твердых орг. телах имеют значит. разброс, достигая в ряде случаев значений, сравнимых с соответствующими параметрами в жидкостях. Наиб. интерес представляет Д. газов в полимерах. Коэф. Д. в них (табл. 4) зависят от размеров диффундирующих молекул, особенностей взаимод. их с фрагментами макромолекул, подвижности полимерных цепей, своб. объема полимера (разность между реальным объемом и суммарным объемом плотно упакованных молекул) и неоднородностью его структуры. Высокие значения D при т-рах выше т-ры стеклования полимеров обусловлены большой подвижностью в данных условиях фрагментов макромолекул, что приводит к перераспределению своб. объема и соотв. к возрастанию ΔS и уменьшению E_D. При т-рах ниже т-ры стеклования коэф. Д. имеют, как правило, меньшие значения. При Д. в полимерах жидкостей значения D могут зависеть от концентрации растворенных компонентов вследствие их пластифицирующего действия. Коэф. Д. ионов в ионообменных смолах в значит. степени определяются их влагосодержанием (среднее число n молекул воды, приходящееся на одну ионогенную группу). При высоком влагосодержании ($n > 15$) коэф. Д. сопоставимы с соответствующими D для ионов в электролитах (см. табл. 5 и 3). При $n < 10$ коэф. Д. экспоненциально снижаются с уменьшением n.

Табл. 4. **КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ**

Полимер	$D \cdot 10^{11}$, м²/с					
	He	Ar	O_2	N_2	CO_2	H_2
Полидиметилсилоксан	370	108	115	94	85	330
Полиэтилен низкого давления	70	3,7	4,6	3,2	3,7	
Поливинилтриметилсилан	370	4,8	7,6	3,6	5,0	180
Поливинилацетат	128	0,4	0,6			26,3
Полиизопрен	216	13,6	17,3	11,7	13,5	

Табл. 5. – **КОЭФФИЦИЕНТЫ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ ПРОТИВОИОНОВ В АНИОНИТАХ**

Содержание дивинилбензола в анионите, %	Противоион	T, К	$D \cdot 10^{11}$, м²/с	$D_0 \cdot 10^7$	E_D, кДж/моль
6	I	283,2 298,2 333,2	1,82 3,60 18,60	93,1	36,4
4	Cl^-	298,2 323,2	18,50 27,00	0,127	10,5
8	Cl^-	298,2 323,2	7,60 13,00	0,691	14,9
16	Cl	298,2 323,2 348,2	4,0 9,00 14,00	2,42	21,16

Примечание. Анионит – сополимер стирола с дивинилбензолом.

В твердых неорг. телах, где доля своб. объема и амплитуды колебаний атомов кристаллич. решетки незначительны, Д. обусловлена наличием нарушений в их структуре (см. *Дефекты* в кристаллах), возникающих при изготовлении, нагревании, деформациях и др. воздействиях. При этом м. б. реализованы неск. механизмов Д.: обмен местами атомов и обмен местами двух соседних атомов, одновременное циклич. перемещение неск. атомов, передвижение их по междоузлиям и др. Первый механизм преобладает, напр., при образовании твердых р-ров замещения, последний – твердых р-ров внедрения. Диффузионные процессы происходят с заметной скоростью только при высоких т-рах. Напр., как следует из табл. 6, коэф. Д. O_2 в CaO и Cr_2O_3 при повышении т-ры с 20 до 300 °С возрастают соотв. в $2 \cdot 10^{10}$ и $3 \cdot 10^{39}$ раз. При массопереносе в области линейных дислокаций и по поверхностным (границы зерен) дефектам в поликристаллич. телах D увеличиваются на 4–5 порядков.

Табл. 6. – **КОЭФФИЦИЕНТЫ И ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ**

Оксид	$D_0 \cdot 10^9$, м²/с	E_D, кДж/моль
CaO	$3 \cdot 10^{3}$	118
MgO	0,25	261
BeO	2,95	287
NiO	62	241
ZrO_2	$0{,}97 \cdot 10^3$	234
Cr_2O_3	$1{,}6 \cdot 10^6$	453
CoO	$5 \cdot 10^6$	400

Для определения коэф. Д. расчетные данные (концентрац. профили и потоки диффундирующих частиц, сорбционно-десорбц. закономерности) сравнивают с экспериментальными. Последние находят с помощью разл. физ.-хим. методов: изотопных индикаторов, рентгеновского микроанализа, гравиметрии, масс-спектрометрии, оптических (рефрактометрия, ИК спектроскопия) и др.

Значение диффузионных процессов. Д. играет важную роль в разл. областях науки и техники, в процессах, происходящих в живой и неживой природе. Д. оказывает влияние на протекание или определяет механизм и кинетику хим. р-ций (см., напр., *Диффузионных пламен метод, Макрокинетика*), а также мн. физ.-хим. процессов и явлений: мембранных, испарения, конденсации, кристаллизации, растворения, набухания, горения, каталитических, хроматографических, люминесцентных, электрич. и оптич. в полупроводниках, замедления нейтронов в ядерных реакторах и т. д. Большое значение имеет Д. при образовании на границах фаз двойного электрич. слоя, диффузиофорезе (см. *Электроповерхностные явления*) и элекрофорезе (см. *Электрокинетические*

явления), в электрохим методах анализа и процессах (см., напр, *Диффузионный потенциал, Диффузионный ток*), в фотографич. процессах для быстрого получения позитивного изображения и др

Д. служит основой мн. распространенных техн. операций: спекания порошков, химико-термич. обработки металлов (напр, азотирования и цементации сталей), гомогенизации сплавов, металлизации и сварки материалов, дубления кожи и меха, крашения волокон; перемещения газов с помощью т. наз. диффузионных насосов. Д – одна из стадий миогочисл. химико-технол. процессов (напр., массообменных); представления о диффузионном переносе в-ва используют при моделировании структуры потоков в хим. реакторах и др. Роль Д. существенно возросла в связи с необходимостью создания материалов с заранее заданными св-вами для развивающихся областей техники (ядерной энергетики, космонавтики, радиационных и плазмохим. процессов и т. п.). Знание законов, управляющих Д, позволяет предупреждать нежелательные изменения в изделиях, происходящие под влиянием высоких нагрузок и т-р, облучения и т. д. Закономерностям Д. подчиняются процессы физ.-хим. эмиграции элементов в земных недрах и во Вселенной, а также процессы жизнедеятельности клеток и тканей растений (напр., поглощение корневыми клетками N, P, K – осн. элементов минер. питания) и живых организмов.

Лит Франк-Каменецкий Д А, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 2 изд, М, 1967, Хаазе Р, Термодинамика необратимых процессов, пер с нем, М, 1967, Процессы взаимной диффузии в сплавах, под ред К П Гурова, М, 1973, Берд Р, Стьюарт В, Лайтфут Е, Явления переноса, пер с англ, М, 1974, Кофстад П, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов, пер с англ, М, 1975, Николаев Н И, Диффузия в мембранах, М, 1980, Шервуд Т, Пигфорд Р, Уилки Ч, Массопередача, пер с англ, М, 1982, Физический энциклопедический словарь, М, 1983, с 174–75, 652, 754, Овчинников А А, Тимашев С Ф, Белый А А, Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов, М, 1986, Чалых А Е, Диффузия в полимерных системах, М, 1987

С Ф Тимашев

ДИХЛОРБЕНЗО́ЛЫ $C_6H_4Cl_2$, мол. м. 147,01. Наиб. практич. интерес представляют *о*- и *п*-Д. (соотв. 1,2- и 1,4-Д.). *о*-Д.– бесцв. жидкость; *п*-Д.– бесцв. кристаллы, существующие в двух модификациях (см. табл.). Раств. в этаноле и диэтиловом эфире, *п*-Д.– также в бензоле, хлороформе, CS_2; р-римость в воде *о*-Д.– 0,013% (20 °С), 0,023% (60 °С), *п*-Д – 0,007% (20 °С), 0,01% (35 °С).

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА *о*- И *п*-ДИХЛОРБЕНЗОЛОВ

Показатель	*о*-Д	*п*-Д
Т пл, °С	−17,6	53,5 (α), 54,0 (β)
Т кип, °С	179,0	174,5
d_4^{20}	1,305	—
n_D^{20}	1,5501 (20 °С)	1,5285 (60 °С)
Давление пара, кПа	0,13 (20 °С), 13 33 (112,9 °С)	0,12 (24 °С), 2,67 (69,2 °С), 26,66 (128,3 °С)
C_p^0, кДж/(кг К)	1 156 (20 °С), 1 261 (102 °С)	0,980 (20 °С), 1,073 (52 °С)
γ, мН/м	—	29,4 (60,3 °С)
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/кг	311,7	302,2
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/кг	88 0	123,5
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	−2769,7	−2936,0
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−15,9	−20,5
S^0_{298}, кДж/(моль К)	291,8	288,0
μ, Кл м	7,5 10 ^{30}	0
ε	9,93 (25 °С)	2,88 (твердый), 2,42 (жидкий, 50 °С)

При хлорировании в присут. $FeCl_3$ Д превращаются в 1,2,4-трихлорбензол (из *о*-Д. образуется также небольшое кол-во 1,2,3-трихлорбензола); дальнейшее хлорирование дает тетра-, пента- и гексахлорбензолы. Под действием р-ров щелочей (предпочтительнее спиртовых) при повышенных т-ре и давлении образуются хлорфенолы. При нагр. с нитрующей смесью из *о*-Д. получают 3,4-дихлорнитробензол с примесью 2,3-изомера, из *п*-Д.– 2,5-дихлорнитробензол, из *м*-Д.– 2,4-дихлорнитробензол с примесью 2,6-изомера Аналогичные изомерные дихлорбензолсульфокислоты получаются из Д. под действием конц. H_2SO_4.

В пром-сти *о*-Д. и *п*-Д. выделяют из смеси полихлоридов бензола, образующихся как побочные продукты в произ-ве хлорбензола После отгонки основного кол-ва хлорбензола темную жидкость, содержащую 3–4% хлорбензола, 55–60% *п*-Д, 35–38% *о*-Д., примеси трихлорбензолов и смолообразных в-в, осветляют дистилляцией (130 °С, 20 кПа), подвергают кристаллизации (0–5 °С) и центрифугированием отделяют *п*-Д. (чистота ок. 99,5%). Из оставшегося маточного р-ра, содержащего ~5% хлорбензола, 35–40% *п*-Д., 52–57% *о*-Д, ~3% трихлорбензолов, ректификацией выделяют *о*-Д. (чистота 98%).

В лаборатории *о*-Д. и *п*-Д. получают хлорированием бензола в присут $FeCl_3$ (~1%) и S_2Cl_2 (~1%) при ~70 °С. После охлаждения, промывки р-ром NaOH и отделения от водного слоя смесь разгоняют. *п*-Д. отделяют кристаллизацией с послед промывкой 50%-ным спиртом, *о*-Д.– ректификацией. Д. могут быть получены восстановлением соответствующих хлорнитробензолов до хлоранилинов с послед. обменом аминогруппы на хлор по р-ции Зандмейера.

Применяют *о*-Д. как высококипящий р-ритель и теплоноситель (напр., в произ-ве толуилендиизоцианатов, пестицида которана, красителей); *п*-Д.– как инсектицид против моли, дубильное в-во для кожи, исходное соед. для произ-ва 2,5-дихлорнитробензола (см. *Дихлорнитробензолы*).

Для *о*-Д. т. всп. 66 °С, т. самовоспл. 648 °С, КПВ 2,2–9,2%; для *п*-Д. т. всп. 66 °С. ПДК 20 мг/м^3, в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 0,002 мг/л.

Лит. Промышленные хлорорганические продукты Справочник, М, 1978.

Ю А Трегер

ДИХЛОРДИМЕТИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р (1,1′-дихлордиметиловый эфир, дихлорметиловый эфир) $ClCH_2OCH_2Cl$, мол. м. 114,92; бесцв. жидкость; т. пл. −41,3 °С, т. кип. 104 °С; d_4^{20} 1,3150, n_D^{20} 1,4350; хорошо раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Атомы хлора Д. э. легко замещаются при взаимод. со спиртами, алкоголятами, аминами и др. В присут. $AlCl_3$ Д. э. хлорметилирует бензол, толуол и др. ароматич. соединения. Хлорируется и бромируется в жидкой фазе при инициировании или в газовой фазе при 300–400 °С (в присут. кат. при 200–300 °С) с образованием полигалогенэфиров. Получают Д. э. взаимод. HCl с параформом при т-ре не выше 15 °С или хлорированием диметилового эфира в газовой фазе при 200–250 °С. Применяют для получения ионообменных смол, пластмасс, полифторхлорэфиров, используемых как антипирены. Д. э. сильно раздражает слизистые оболочки и дыхат. пути.

Лит Поконова Ю В, Химия и технология галогенэфиров, Л, 1982

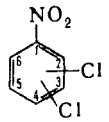
Ю А Трегер

ДИХЛОРДИЭТИ́ЛОВЫЙ ЭФИ́Р [2,2′-дихлордиэтиловый эфир, *бис*-(2-хлорэтиловый) эфир, хлорекс] $ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$, мол. м. 142,98; бесцв. жидкость с эфирным запахом; т. пл −46,9 °С, т. кип. 178,6 °С, 66 °С/11 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,2190, n_D^{20} 1,4575; μ 8,7·10^{-30} Кл·м; раств. в орг. р-рителях, воде (1,01% при 90 °С), р-римость воды в Д. э. 0,22% при 20 °С; C_p^0 1,6 кДж/кг; $\Delta H^0_{исп}$ 45,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 17,6 кДж/моль; потенциал ионизации 9,85 эВ; давление пара 0,173 кПа при 29 °С, 1,33 кПа при 37,8 °С; η 2,373 мПа·с при 20 °С; γ 37,81 мН/м при 20 °С, 17,78 мН/м при 178 °С; ε 20,55. Д. э. малореакционноспособен, трудно гидролизуется. При нагр. с твердым КОН образует дивиниловый эфир, с анилином – 4-фенилморфолин С избытком алкоголята Na при нагр. дает олигомерные эфиры. Д. э. – побочный продукт в произ-ве этиленхлоргидрина взаимод. этилена с хлором при 80–100 °С. Его также получают дегидратацией этиленхлоргидрина в присут. H_2SO_4 при 90–100 °С.

Применяют Д э как селективный р-ритель при очистке минер. масел и депарафинизации смазочных масел; как р-ритель сложных эфиров целлюлозы (в смеси с этанолом), растит. масел, животных жиров, восков, лаков; для хим. чистки одежды, для получения морфолина, дивинилового эфира, нек-рых полимеров; как фумигант. Т. всп. 55 °С, т. самовоспл. 368,9 °С. ПДК 2 мг/м^3.

Ю А Трегер

ДИХЛОРНИТРОБЕНЗО́ЛЫ, мол. м. 192,01. Наиб. практич. значение имеют 3,4- и 2,5-Д.– светло-желтые кристаллы (см. табл.). 3,4-Д. имеет характерный запах горького минда-



ля, существует в двух модификациях – стабильной (α) и лабильной (β), переходящей в α-форму уже при 15 °С Оба изомера не раств в воде, раств в горячем этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, 2,5-Д – также в хлороформе, CS_2

Атом хлора, находящийся по отношению к NO_2-группе в положении 4 или 2, может замещаться на OH, OCH_3, NH_2 или др группы При хлорировании 3,4- и 2,5-Д в присут переносчиков хлора ($FeCl_3$, $SbCl_5$) при повыш т-рах образуются высшие хлорпроизводные нитробензола, при действии восстановителей (напр , $SnCl_2$ в HCl) – дихлоранилины Нитрование 2,5-Д смесью HNO_3 с H_2SO_4 приводит в осн к 2,5-дихлор-1,3-динитробензолу

СВОЙСТВА ДИХЛОРНИТРОБЕНЗОЛОВ

Показатель	3 4-Д	2 5 Д
Т пл , °С	43*	56
Т кип , °С	255 256	267
	188,5–189/100 мм рт ст	
d_4^{15}	1,4555	1,4390
μ при 25 °С, Кл м	7,23 10 ^{30}	11,5 10 ^{30}

* Для α формы β форма – жидкость

В пром-сти 3,4-Д получают хлорированием 4-нитрохлорбензола в присут безводного $FeCl_3$ в среде 1,2-дихлорэтана при 85–90 °С Орг слой, содержащий 3,4-Д и трихлорнитробензолы, после промывания р-ром щелочи и водой подвергают ректификации Лаб способ синтеза аналогичен 2,5-Д в пром-сти получают нитрованием 1,4-дихлорбензола нитрующей смесью (при нагр), в лаборатории – нитрованием 1,4-дихлорбензола дымящей HNO_3 либо хлорированием 1,3- или 1,2-хлорнитробензола в присут. $SbCl_3$

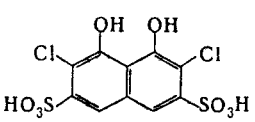
Используют 3,4-Д для произ-ва 3,4-дихлоранилина – сырья для получения гербицидов (напр , пропанида и диурона), 2,5-Д – в синтезе промежут продуктов для красителей

Для 3,4-Д т всп 167 °С, т самовоспл 517 °С ПДК 1 мг/м^3

Лит Промышленные хлорорганическне продукты Справочник, М , 1978, Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed , v 15, N Y , 1981, p 925 *В И Ерашко*

ДИХЛОРУ́КСУСНАЯ КИСЛОТА́, см *Хлоруксусные кислоты*

2,7-ДИХЛОРХРОМОТРО́ПОВАЯ КИСЛОТА́ (3,6-дихлор-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислота, ДХХК), мол м 469,18, бесцв кристаллы, раств в воде, плохо – в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне Устойчива к действию окислителей при хранении в твердом виде и в р-рах В водной среде pK_a 3,12 (20 °С) В спектре поглощения $\lambda_{макс}$ 360 нм (при pH 2) ДХХК образует окрашенные комплексные соед с Ti(IV), Fe(III), U(VI), V(V), Mo(VI), Hg(II), W(VI), Nb(V) Соед Ce(IV), Mn(VII) и Cr(VI) окисляют ДХХК Применяют как реагент для фотометрич определеиия Ti(IV) и Fe(III) в присут Fe(II) При pH 2 комплекс Ti состава 1 3 имеет $\lambda_{макс}$ 490 нм и ε_{490} 1,12 10^4, комплекс Fe(III) состава 1 1 – $\lambda_{макс}$ 760 нм и ε_{760} 1,35 10^3 *В М Дзиомко*



ДИХЛОРЭТАН (1,2-дихлорэтан, *сим*-дихлорэтан, этилендихлорид) $ClCH_2CH_2Cl$, мол м 98,96, бесцв жидкость со сладковатым запахом, т пл −35,36 °С, т кип 83,47 °С, d_4^{20} 1,253, плотн по воздуху 3,4, n_D^{20} 1,4448, давление пара (в кПа) 0,90 (−20 °С), 3,04 (0 °С), 8,00 (18,2 °С), 152 (100 °С), 1379 (200 °С), 5066 (285 °С), μ 5,7 10^{-30} Кл м, $t_{крит}$ 288 °С, $p_{крит}$ 5,37 МПа, $d_{крит}$ 0,440 г/см^3, η жидкости (в мПа с) 0,840 (20 °С), 0,417 (80 °С), η пара (в мкПа с) 16,8 (83,5 °С), γ (в мН/м) 32,2 (20 °С), 22,5 (100 °С), C_p^0 [в кДж/(кг К)] жидкости 1,289 (20 °С), 1,410 (100 °С), пара 0,774 (0 °С), 0,891 (100 °С), $\Delta H^0_{исп}$ (в кДж/кг) 353,5 (20 °С), 318,0 (100 °С), 146,4 (260 °С), $\Delta H^0_{пл}$ 88,4 кДж/кг, $\Delta H^0_{сгор}$ −1134,6 кДж/кг, $\Delta H^0_{обр}$ −129,7 кДж/моль, S^0_{298} 308,82 Дж/(моль К), коэф теплопроводности [Вт/(м К)] жидкости 0,147 (20 °С), 0,120 (140 °С), пара 0,0087 (100 °С), 0 0306 (500 °С), ε жидкости 10,65 (20 С), пара 1,00481 (120 °С), электропроводность 3 10 ^{6} Ом/м

Д хорошо раств в орг р-рителях, р-римость в воде 0,87% (20 °С), 1,38% (72,5 °С), р-римость воды в Д 0,16% (20 °С), 0,52% (69 °С), образует азеотропную смесь с водой (т кип 71 6 °С, 91,8% Д)

Энергии связей (в кДж/моль) 402,08 (С—Н), 332,21 (С—Cl), 368,19 (С—С), длина связи С—Cl 0,176 нм

Д реагирует с хлором в жидкой фазе в присут 2,2'-азо*бис*-изобутиронитрила или в паровой фазе (кат – Al_2O_3, активир уголь или др) с образованием 1,1,2-трихлорэтана При дегидрохлорировании Д водными или спиртовыми р-рами щелочей или в паровой фазе при 250 °С и выше образуется винилхлорид Атомы Cl в Д замещаются на разл группы Так, при взаимод с водой образуется этиленгликоль, с NH_3 – этилендиамин, с NaCN – динитрил янтарной к-ты, с бензолом в присут $AlCl_3$ – дифенилэтан (дибензил) и т д При нагр с Na_2S_x получаются полиэтилентетрасульфиды

Д получают хлорированием этилена в жидкой фазе в присут $FeCl_3$ при 50 -100 °С с отбором продукта в жидкой или паровой фазе и окислит хлорированием этилена в паровой фазе (кат – $CuCl_2$ на Al_2O_3) при 210–260 °С

$$CH_2{=}CH_2 + 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2 + H_2O$$

Последний процесс можно осуществлять в кипящем или стационарном слое катализатора с послед отделением Д от воды, осушкой и очисткой В обоих процессах Д подвергают ректификации (чистота продукта не менее 99,975%) Анализируют Д методом ГЖХ

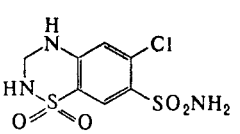
Используют Д гл обр для произ-ва винилхлорида, а также этилендиамина, этиленгликоля, полисульфидных каучуков, как р-ритель, фумигант

Т всп 9 °С (в открытом приборе), 13 °С (в закрытом), температурные пределы воспламенения 8–31 °С, КПВ 6,2–16,9% Д может вызывать психич расстройства, поражения печени и почек, головокружение и рвоту при попадании внутрь или при воздействии паров в концентрациях, превышающих ПДК, равную 10 мг/м^3, в воздухе населенных мест ПДК 1 мг/м^3 (среднесут), 3 мг/м^3 (макс разовая), в воде водоемов санитарно-бытового водопользования 2 мг/л

Произ-во Д в 1986 в США составило 6,6 млн т/год, в Японии – 1,9 млн т/год

Лит Промышленные хлорорганические продукты Справочник, М , 1978, с 100 10 *Ю А Трегер*

ДИХЛОТИАЗИД (гипотиазид, гидрохлортиазид, нефрикс), мол м 296,6, бесцв кристаллы плохо раств в воде и этаноле Получают в три стадии сначала из 3-хлоранилина с HSO_3Cl при 145 °С образуется 6-амино-4-хлорбензол-1,3-дисульфохлорид, к-рый после обработки NH_3 превращается в 6-амино-4-хлорбензол-1,3-дисульфамид, последний при взаимод с CH_2O в H_2O дает Д Применяют как диуретик (мочегонное) ср-во, при этом возможна интенсивная потеря организмом ионов K^+ *А А Лебедев*



ДИХРОМАТОМЕ́ТРИЯ (бихроматометрия, хроматометрия), титриметрич метод определения восстановителей, а также катионов металлов, образующих малорастворимые хроматы Основана на применении стандартного р-ра $K_2Cr_2O_7$

При титровании восстановителей дихромат восстанавливается по схеме $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (стандартный электродный потенциал +1,33 В) Реальный потенциал системы Cr(VI)/Cr(III) меняется в широких пределах в зависимости от состава среды – от 0,93 (0,1 М HCl) до 1,66 В (13 М H_3PO_4) Во всех случаях, когда не требуется очень высокий окислит потенциал титранта, Д предпочтительнее *перманганатометрии*, т к титрант – водный р-р $K_2Cr_2O_7$ – готовят по точной навеске, концентрация его практически не

меняется длит. время, он не восстанавливается Cl^- и следами орг. в-в, обычно присутствующих в дистиллированной воде. Процесс проводят в кислой среде. Конечную точку титрования устанавливают с помощью внутр. окислит.-восстановит. индикаторов (напр , дифениламина, дифениламиносульфокислоты, N-фенилантраниловой к-ты), реже – с помощью внеш. индикаторов, напр. $AgNO_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$, образующих окрашенные осадки с избытком титранта, или по появлению окраски ионов Cr(VI). Последний способ наим. точный. Д. применяют для определения Fe(II), Te(IV), W(III), Mo(III), Sn(II), Ti(III), V(IV), SO_3^{2-}, $Fe(CN)_6^{4-}$, орг. в-в (гидрохинона, аскорбиновой к-ты и др.).

Д. используют также для определения необратимо восстанавливающихся окислителей (напр., хлоратов, нитратов), к-рые предварительно восстанавливают известным объемом стандартного р-ра Fe(II). Избыток Fe(II) оттитровывают дихроматом с индикаторами дифениламином, дифениламиносульфокислотой (в присут. H_3PO_4) или N-фенилантраниловой к-той. Этот вариант Д. иногда наз. обратным феррометрич. титрованием.

Дихроматометрич. определение катионов таких металлов, как Ag(I), Ba, Pb(II), основано на их взаимодействии с $K_2Cr_2O_7$ с образованием малорастворимых в воде хроматов (т. наз. осадительное титрование). Конечную точку устанавливают с помощью внеш. индикатора $AgNO_3$. При обратном титровании избыток ионов $Cr_2O_7^{2-}$ после осаждения хроматов оттитровывают р-ром соли Fe(II) с ферроином в качестве индикатора или р-ром $Na_2S_2O_3$ с KI и крахмалом.

Т М Малютина

ДИХРОМА́ТЫ, см. *Хроматы*.

ДИЦИАНДИАМИ́Д (N-цианогуанидин) $(NH_2)_2C{=}N{-}C{\equiv}N$, бесцв. кристаллы, решетка моноклинная ($a = 1{,}5$ нм, $b = 0{,}444$ нм, $c = 1{,}312$ нм, $\beta = 115{,}20°$, $z = 8$, пространств. группа $P2_1m$); т. пл. 209–211 °С; плотн. 1,405 г/см³; C_p^0 117,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −24,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −1382 кДж/моль; S^0_{298} 129,3 Дж/(моль·К); μ (в диоксане) $2{,}72\cdot10^{-29}$ Кл·м; pK_a 14,22 (25 °С). Раств. в воде (3,3% по массе при 20 °С), в CH_3OH (3,8% при 20 °С), жидком NH_3 и ДМФА, не раств. в бензоле.

По хим. св-вам Д. подобен *цианамиду*. Под давлением в присут. NH_3 циклизуется до меламина; с нитрилами образует гуанамины, с водяным паром при 160 °С – аммелид (2,4-дигидрокси-6-амино-*сим*-триазин), при действии малонового эфира – производные барбитуровой к-ты, с сильными к-тами в водной среде – соли гуанилмочевины. Получают Д. димеризацией H_2NCN в 25–40%-ном водном р-ре при 80–90 °С и pH 8–9. Д. используют в произ-ве меламина, гуанаминов, солей гуанидина, дициаиодиамидо-формальдегидных смол и лек ср-в, напр. люминала.

Трудногорюч. ниж КПВ пыли в воздухе 176 г/м³, т-ра самовоспл. 845 С Малотоксичен: $ЛД_{50}$ 12 г/кг (мыши, перорально), ПДК в воде водоемов 10 мг/л. При постоянном контакте с Д наблюдаются дерматиты.

Лит Зильбермаи Е Н Реакции нитрилов, М , 1972 *С К Смирнов*

ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕ́Н (трицикло [5.2.1.0^{2,6}] додека-3,8-диен); мол. м. 132,20.

Существует в виде *эндо-* и *экзо*-изомеров. Пром. продукт – *эндо*-изомер (см. ф-лу); бесцв. кристаллы с резким запахом; т. пл. 32,5 °С. т. кип. 172,8 °С (с разл.), 65 °С 50 мм рт. ст.; $d_4^{32,6}$ 0,9773; $\Delta H^0_{пл}$ 15,835 кДж/кг, $\Delta H^0_{исп}$ 321,8 кДж/кг (при 172,8 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ −44170 кДж/кг; раств. в орг. р-рителях, р-римость в воде 2,5%. Выше 150 С Д разлагается до циклопентадиена. Легко присоединяет H_2, H_2O, галогены, HHal, карбоновые к-ты и др , причем р-ция предпочтительно протекает по более активной норборненовой связи (C_8—C_9).

эндо-Изомер образуется в результате димеризации циклопентадиена при 0–130 °С (р-ция Дильса – Альдера). Д. – один из побочных продуктов произ-ва этилена и пропилена высокотемпературным пиролизом нефтяных фракций. Выделяемую из продуктов пиролиза фракцию C_5, содержащую циклопентадиен, нагревают 1–3 ч при 100–130 °С для более полного превращения циклопентадиена в Д., отгоняют более низкокипящие компоненты и выделяют фракцию, содержащую 60–70% Д. Более чистый продукт получают дополнительной перегонкой или через стадии деполимеризации и послед. димеризации. Д. выделяют также из продуктов переработки кам.-уг. смолы.

В лаб. условиях *экзо*-Д. (т. пл. 19 °С) получают из *эндо*-Д. присоединением HBr по норборненовой связи C=C, сопровождающимся перегруппировкой Вагнера – Меервейна, с послед. дегидробромированием.

Используют Д. для получения адамантана и его производных, в произ-ве пестицидов, тройных этилен-пропиленовых каучуков, как промежут. продукт при получении гидравлич. жидкостей, антиоксидантов для резин, компонентов парфюм. композиций, модификатор синтетич. смол.

Для *эндо*-Д. т. всп. 41 °С, т. самовоспл. 510 °С. Раздражает слизистые оболочки глаз, ПДК 1 мг/м³.

Лит Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed , v 7, N Y , 1978, p 417–29, v 1, p. 1–9, v 2, p 72–96, Ullmann's Encyclopadie, 4 Aufl , Bd 9, Weinheim, 1975, S 699–701.

Н А Беликова

ДИЭЛЕ́КТРИКИ (англ. dielectric, от греч. diá – через, сквозь и англ. electric – электрический), в-ва, обладающие электрич. сопротивлением в пределах 10^{10} – 10^{20} Ом·м в постоянном электрич. поле при нормальной т-ре. Согласно зонной теории, твердые Д. при 0 К имеют целиком заполненную и совершенно пустую следующую (выше по энергии) разрешенные зоны, а ширина запрещенной зоны, в отличие от полупроводников, достаточно широка ($\Delta E_3 \geqslant 3$ эВ) (см. *Твердое тело*).

Если Д. поместить между пластинами заряженного конденсатора, емкость конденсатора C по сравнению с его емкостью в вакууме C_0 увеличится в ε раз. Безразмерная величина ε наз. диэлектрич. проницаемостью, она всегда больше 1 и зависит от хим. состава и строения Д. Увеличение емкости конденсатора в ε раз происходит из-за того, что электрич. поле приводит к поляризации Д., т. е. возникновению электрич. дипольного момента единицы объема в-ва, к-рый направлен вдоль поля и равен векторной сумме *дипольных моментов* содержащихся в этом объеме частиц (атомов, ионов, молекул). Различают деформационную и ориентационную (тепловую) поляризации.

Деформационная поляризация Д. появляется вследствие квазиупругого смещения под действием поля электронных оболочек относительно атомных ядер (электронная поляризация), смещения разноименно заряженных ионов в противоположных направлениях (в ионных кристаллах) или смещения атомов разного типа в молекуле (атомная поляризация). Обычно атомная поляризация составляет 5–15% от электронной. Деформац. поляризация характерна как для неполярных Д., молекулы к-рых не имеют постоянных дипольных моментов, так и для полярных Д.; в неполярных Д. это осн. вид поляризации. Она слабо зависит от т-ры и устанавливается очень быстро (за 10^{-14} – 10^{-12} с). В не слишком сильных полях деформац. поляризация $P_д$ пропорциональна напряженности поля E. Для изотропных в-в

$$P_д = \frac{4}{3}\pi\alpha_д N_A E,$$

где $\alpha_д$ – деформац. поляризуемость частиц Д., не зависящая от т-ры и имеющая размерность объема (см. *Поляризуемость*), N_A – постоянная Авогадро.

Ориентационная (тепловая) поляризация Д. происходит в полярных Д. из-за ориентации постоянных дипольных моментов молекул или их звеньев вдоль поля. Этот вид поляризации имеет релаксац. характер, т. к. диполи ориентируются в процессе теплового движения за определенное время релаксации τ. Значение τ зависит от т-ры и мол. структуры в-ва (подробнее см. ниже).

Суммарная поляризация 1 моля в-ва P_M для неполярных в-в (газов и р-ров в неполярных р-рителях) связана с

диэлектрич проницаемостью ε ур-нием Клаузиуса–Моссотти

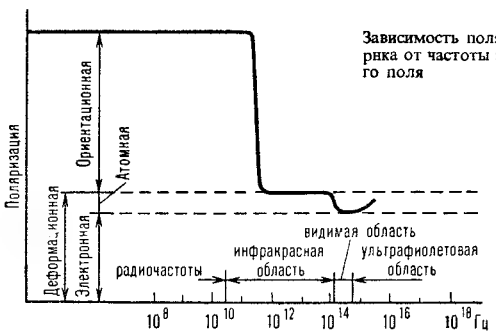
$$P_{\text{м}} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{M}{d} \qquad (1)$$

где M – мол масса в-ва, d – его плотность Для полярных Д справедливо ур-ние Ланжевена – Дебая

$$P_{\text{м}} = \frac{4}{3}\pi N_A(\alpha_D + \mu^2/3kT), \qquad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – т-ра, μ – дипольный момент молекулы Эти ур-ния используют для определения дипольных моментов по зависимости ε от $1/T$ по углу наклона находят $4\pi N_A\mu^2/9k$, по отрезку, отсекаемому на оси ординат, – деформац поляризацию $P_D = {}^4/_3\pi N_A\alpha_D E$

В переменном поле каждая из трех составляющих поляризации Д – электронная, атомная и ориентационная – проявляется в разных областях частотного спектра (рис) В



диапазоне частот видимого света существенна только электронная поляризуемость $\alpha_э$, при этом, как установлено Дж Максвеллом, $\varepsilon = n^2$, где n – показатель преломления света Ур-ние (2) преобразуется в ур-ние Лоренца–Лоренца для молярной рефракции R

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\,\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N_A\alpha_э \qquad (3)$$

Комбинируя измерения ε в радиодиапазоне и n в видимой области спектра, можно, используя ур-ния (1)–(3), найти значения всех трех составляющих поляризации Д Рефракция, являясь величиной аддитивной, практически не зависит от т-ры, давления и агрегатного состояния в-ва и используется для хим анализа газов, жидкостей и их смесей, изучения строения сложных орг и неорг молекул (см *Рефрактометрия*)

Нек-рые кристаллич Д обладают самопроизвольной (спонтанной) поляризацией в отсутствие электрич поля, что связано с достаточно низкой симметрией кристаллов (см *Пироэлектрики*) Особая группа пироэлектриков – *сегнетоэлектрики*, у к-рых величина спонтанной поляризации резко меняется с т-рой и при определенной т-ре исчезает (фазовый переход 2-го рода, см *Кюри точка*)

Диэлектрические потери. В переменном электрич поле ориентация по полю полярных молекул (или полярных звеньев макромолекул) отстает по фазе от вектора напряженности приложенного поля на угол δ В зависимости от соотношения между τ и циклич частотой поля ω диэлектрич проницаемость меняется от ε_∞ (при $\omega\tau \gg 1$) до ε_0 (при $\omega\tau \ll 1$) При $\omega\tau \approx 1$ значение ε заметно зависит от частоты и т-ры и наблюдается значит поглощение энергии поля, к-рая превращается в тепло Диэлектрич проницаемость в этом случае характеризуется комплексной величиной $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'$ (i – мнимая единица) Действительная часть ε соответствует диэлектрич проницаемости Д, мнимая часть ε – коэф диэлектрич потерь Отношение $\varepsilon''/\varepsilon' = \operatorname{tg}\delta$ наз тангенсом угла диэлектрич потерь, оно численно равно отношению двух составляющих тока, проходящего через заполненный данным Д конденсатор, – активной и реактивной, или емкостной Измерение tgδ в зависимости от ω и т-ры используется для изучения вращат движений полярных частиц в среде (метод диэлектрич релаксации) При этом используют ф-лу Дебая

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)\omega^2\tau^2}$$

При частоте $\omega_{\text{макс}} = 1/\tau\sqrt{\varepsilon_0/\varepsilon_\infty}$ или при т-ре, соответствующей времени релаксации $\tau = 1/\omega\sqrt{\varepsilon_0/\varepsilon_\infty}$, кривая зависимости tgδ от ω (при T = const) или от T (при ω = const) проходит через максимум Значения tgδ зависят от хим строения Д, мол структуры (для полимеров – и надмолекулярной структуры), а также от ряда внеш факторов, напр давления Зависимость tgδ от T позволяет фиксировать релаксационные и фазовые переходы в в-вах, в частности в полимерах

Электрическая прочность. При увеличении напряженности поля происходит пробой Д, т е Д разрушается, теряет свои св-ва и превращается в проводник Миним напряженность поля $E_{\text{пр}}$, при к-рой наблюдается пробой Д, наз электрич прочностью в-ва Различают тепловой пробой – из-за разогрева образца проходящим током или из-за диэлектрич потерь – и внутренний (или истинный) электрич пробой – в результате лавинной ионизации, вызванной электрич полем внутри Д Значение $E_{\text{пр}}$ при тепловом пробое зависит от условий теплообмена образца с окружающей средой, т е от разности т-р, теплопроводности и уд теплоемкости, от размеров и формы образца, длительности действия электрич напряжения Значение $E_{\text{пр}}$ при внутр пробое определяется гл обр строением Д, наличием трещин, примесей и др, если они вызывают перераспределение напряженности поля внутри Д Длит воздействие внеш электрич поля снижает $E_{\text{пр}}$ Изучение зависимости $E_{\text{пр}}$ от E, T и др факторов служит для прогнозирования надежности электрич изоляции

В таблице сопоставлены диэлектрич св-ва нек-рых электроизоляц материалов

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ ρ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Материал	ρ Ом м	ε при 10^6 Гц	$E_{\text{пр}}$ В/м	tgδ при 10^6 Гц
Воздух 0 °С 760 мм рт ст	$\sim 10^{16}$	1 00057	3 2 10^6	$\sim 10^{-8}$
		Неполярные Д		
Трансформаторное масло 20 °С	10^{10} 10^{13}	2 2	2 3 10^7	1 10^{-3}
Политетрафторэтилен 20 °С	10^{14} 10^{16}	1 9 2 2	4 0 10^7 2 5 10^8	(2 3) 10^{-4}
Полиэтилен 20 °С	10^{14} 10^{15}	2 3 2 4	4 0 10^7 1 5 10^8	(2 5) 10^{-4}
		Полярные Д		
Политрифторхлорэтилен 20 °С	10^{14} 10^{15}	3	(1 5 2 0) 10^7	(1 2) 10^{-2}
Поливинилхлорид 20 °С	10^{12} 10^{13}	3 5–4 5	(2 5) 10^7	(1 5) 10^{-2}

Применение. Д применяют в приборостроении, электротехнике, радиотехнике, опто-, микроэлектронной и лазерной технике В зависимости от назначения различают электроизоляционные (пассивные) и управляемые (активные) Д В качестве электроизоляц материалов используют прир Д – вакуумное пространство, чистую воду, воздух, др газы, нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное), др продукты переработки нефти, лаки на основе льняного и тунгового масел, древесину, изделия на основе целлюлозы (бумагу, картон, ткани), натуральный шелк, каучук, парафины, церезин, минералы (алмаз, кварц, слюда, сера, асбест, мрамор и др), а также искусств Д – полимеры, стекла, ситаллы, сапфир, керамику и др В зависимости от примене-

ния и условий эксплуатации Д. должен обладать совокупностью необходимых мех. св-в: твердостью, гибкостью, эластичностью, большим сопротивлением на разрыв. Электроизоляц. материалы могут подвергаться воздействию высоких или, наоборот, низких т-р, света, влаги, окислителей, жидких нефтепродуктов и т. п. В каждом из этих случаев подбирают Д., обладающие соответствующим строением и физ.-хим. св-вами.

В качестве управляемых Д. используют сегнетоэлектрики (титанат бария, ниобат лития, сегнетокерамика и др.). В микроэлектронных устройствах на полупроводниках, в частности больших и сверхбольших интегральных схемах на кремнии и арсениде галлия, используются в качестве как пассивных, так и активных элементов тонкие (0,002–2,0 мкм) аморфные диэлектрич. пленки SiO_2, Si_3N_4, бор- и фосфорсиликатных стекол. Перспективными являются диэлектрич. пленки оксида алюминия, нитридов бора и галлия.

Лит Фрёлих Г., Теория диэлектриков, пер. с англ., М., 1960, Хиппель А. Р., Диэлектрики и волны, пер. с англ., М., 1960, Пасынков В. В., Материалы электронной техники, М., 1980, Майофис И. М., Химия диэлектриков, М., 1981, Барфут Дж., Тейлор Дж., Полярные диэлектрики и их применения, пер. с англ., М., 1981, Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М., Электротехнические материалы, 7 изд., Л., 1985

В. И. Белый

ДИЭЛЬКОМЕ́ТРИЯ (диэлектрометрия), совокупность методов количеств. определения в-в и исследования их мол. структуры, основанных на измерении диэлектрич. проницаемости ε и тангенса угла диэлектрич. потерь $\mathrm{tg}\delta$. Диэлектрич. св-ва изучают в постоянном и переменном (с частотой до 10^{12} Гц) электрич. полях. Как правило, определяют относит. величины $\varepsilon_r = C/C_0$, где C и C_0 – емкости одного и того же конденсатора соотв. с исследуемым в-вом и с воздухом. Абс. величина $\varepsilon = \varepsilon_r\varepsilon_0$, где ε_0 – диэлектрич. проницаемость вакуума. В переменном электрич. поле наблюдается сдвиг фазы φ между наложенным напряжением с частотой ω и током, протекающим через коиденсатор с в-вом. При этом потери электрич. энергии количественно характеризуют величиной $\mathrm{tg}\sigma$, где $\sigma = 90 - \varphi$. Ячейку с диэлектриком принято изображать электрич. эквивалентной схемой, состоящей из идеального (т. е. не имеющего потерь энергии) конденсатора емкости C, соединенного, как правило, параллельно с идеальным сопротивлением R, не имеющим реактивной проводимости. В этом случае $\mathrm{tg}\sigma = 1/\omega CR$ и его определение сводится к измерению C и R.

При разл. частотах электрич. поля применяют разл. методы измерения. В области $\omega = 10^{-1} - 10^{7}$ Гц используют мостовые методы, в к-рых в одном из плеч электрич. измерит. моста находится ячейка с исследуемым диэлектриком, в др. плечах – конденсаторы и сопротивления, к-рые подбирают так, чтобы скомпенсировать сдвиг фаз между током и напряжением в ячейке. При частотах от 10^5 до 10^{11} Гц используют резонансные методы, в к-рых сначала настраивают в резонанс с генератором колебательный контур с эталонным конденсатором переменной емкости (получают значение емкости C'), а затем подключают параллельно конденсатор с исследуемым в-вом и снова настраивают в резонанс (получают значение емкости эталонного конденсатора C''). Емкость конденсатора с в-вом $C = C' - C''$. Величину R определяют методом замещения. Установив емкость эталонного конденсатора, равной C, отключают ячейку с диэлектриком, последовательно присоединяют эталонное сопротивление и меняют величину последнего до наступления резонанса.

Для градуировки приборов строят градуировочную кривую по эталонным жидкостям с известными значениями ε_r или $\mathrm{tg}\sigma$ либо калибруют шкалу прибора в единицах емкости с помощью прецизионного конденсатора и затем определяют емкость проводов, к-рую вычитают из значения емкости ячейки с исследуемым диэлектриком.

Изменения в составе диэлектрика или в строении его молекул сопровождаются изменениями ε_r и $\mathrm{tg}\sigma$, что позволяет использовать Д. для оценки чистоты индивидуальных в-в, обнаружения самопроизвольных хим. процессов в орг. соед., напр. образования пероксидов в диоксане, для определения влажности газов и воздуха. Особенно часто Д. применяют для определения содержания воды (ε_r к-рой высока) в орг. р-рителях по градуировочной прямой, представляющей собой зависимость ε_r от концентрации воды в исследуемом р-рителе, а также для установления состава смеси двух р-рителей диэлектрич. титрованием. В последнем случае измеряют емкость C ячейки с анализируемой смесью, затем в ту же ячейку помещают один из компонентов этой смеси и добавляют к нему небольшими порциями др. компонент до достижения значения C. По расходу титранта определяют состав смеси. Диэлькометрич. титрование применяют также для изучения строения комплексных соединений.

Д. используют для контроля дистилляции и нек-рых хим. р-ций (напр., хлорирования, сульфирования, окисления орг. соединений). При этом из исследуемой смеси отбирают пробы и определяют их ε_r. Достижение постоянной величины ε_r, характеризующей основной компонент, свидетельствует об окончании процесса.

Д. широко применяют для изучения строения молекул хим. соединений, т. к. ε_r, напр., для *орто-*, *мета-* и *пара*-производных или *цис-* и *транс*-изомеров различаются. По значениям ε_r разбавленных р-ров полярных в-в в неполярных р-рителях в совокупности со значениями показателей преломления и плотностей этих р-ров вычисляют дипольные моменты соединений. Для анализа в-в, имеющих высокую электропроводность, применяют метод высокочастотного титрования (см. *Кондуктометрия*).

Лит Заринский В. А., Ермаков В. И., Высокочастотный химический анализ, М., 1970, Руководство по аналитической химии, пер. с нем., М., 1975, с. 167, Надь Ш. Б., Диэлькометрия, пер. с венг., М., 1976

В. А. Заринский

ДИЭТАНОЛАМИ́Н, см. *Этаноламины.*

ДИЭТАНОЛНИТРАМИНДИНИТРА́Т (1,5-динитрат-3-нитро-3-азапентан, диэтанол-N-нитраминодинитрат, ДИНА) $O_2NN(CH_2CH_2ONO_2)_2$, мол. м. 240,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 52,5 °С, т. разл. 165 °С; плотн. 1,67 г/см^3; раств. в уксусной к-те, метаноле, бензоле, не раств. в воде, CCl_4, петролейном эфире. Скорость детонации 7730 м/с (при плотн. 1,6 г/см^3). Получают Д. нитрованием диэтаноламина смесью $(CH_3CO)_2O$ с HNO_3 в присут. соляной к-ты или ее солей при 5–40 °С. Используют как бризантное ВВ и пластификатор нитроцеллюлозы. *В. Л. Збарский.*

ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИ́Д $(C_2H_5)_2AlCl$, мол. м. 120,56; бесцв. жидкость; т. пл. –74 °С, т. кип. 214,1 °С, 80 °С/6 мм рт. ст.; плотн. 0,9709 г/см^3 (при 25 °С); η 1,49 мПа·с; C_p^0 1,30 кДж/(кг·К); раств. в орг. р-рителях. По хим. св-вам – типичное *алюминийорганическое соединение*. Осн. методы получения: $2(C_2H_5)_3Al + AlCl_3 \rightarrow 3(C_2H_5)_2AlCl$; $2(C_2H_5)_3Al_2Cl_3 + 3Na \rightarrow 3(C_2H_5)_2AlCl + 3NaCl + Al$; $Al + 0{,}5\,Mg + 2C_2H_5Cl \rightarrow (C_2H_5)_2AlCl + 0{,}5\,MgCl_2$ (Al и Mg примен. в виде сплава или смеси). Синтез Д., его очистку и транспортировку осуществляют в атмосфере сухого N_2 или Ar.

Д. – сокатализатор при полимеризации этилена, пропилена и их смесей. Перспективно его использование для получения высших диалкилалюминийхлоридов (р-цией с этиленом в присут. $TiCl_4$), из к-рых синтезируют высшие жирные спирты высокой чистоты.

ПДК (ориентировочная) 0,001–0,007 г/м^3. *В. В. Гавриленко*

ДИЭТИЛАМИ́Н, см. *Этиламины.*

ДИЭТИЛБЕНЗО́ЛЫ $C_6H_4(C_2H_5)_2$, мол. м. 134,21. Существуют *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеры – бесцв. жидкости (см. табл.); раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, не раств. в воде. Д. – типичные жирно-ароматич. углеводороды; они легко алкилируются, хлорируются, сульфируются и нитруются в ядро.

Образуются Д. как побочные продукты в произ-ве этилбензола. В пром-сти из полученной смеси, содержащей 9,4% *о*-Д., 61,5% *м*-Д. и 29,1% *п*-Д., селективной адсорбцией на цеолитах извлекают *п*-Д., к-рый используют как селективный десорбент для выделения *п*-ксилола. Каталитич. дегидрированием смеси Д. получают смесь *пара-* и *мета*-изомеров этилвинил- и дивинилбензолов; *о*-Д. превращают в нафталин. Д. – компоненты высокооктановых бензинов.

СВОЙСТВА ДИЭТИЛБЕНЗОЛОВ

Показатель	*о*-Д.	*м*-Д.	*п*-Д.
Т. пл., °С	−31,24	−83,92	−42,85
Т. кип., °С	183,423	181,102	183,752
d_4^{20}	0,87996	0,86394	0,86196
n_D^{20}	1,50346	1,49552	1,49483
μ, Кл·м	$2{,}07\cdot10^{-30}$	$1{,}4\cdot10^{-30}$	$0{,}8\cdot10^{-30}$
γ при 25 °С, Н/м	0,02977	0,02863	0,02848
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	50,65	50,23	50,23
ε	2,594	2,369	2,259

Т. всп. 55 °С, т. самовоспл. 430 °С, КПВ 0,8–6%. Раздражают слизистые оболочки, ПДК 10 мг/м³.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 2 ed., v. 19, N. Y., 1969, p. 74–77.

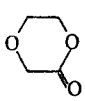
В. Я. Данюшевский.

ДИЭТИЛЕНГЛИКО́ЛЬ (2,2′-дигидроксидиэтиловый эфир, дигликоль) $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$, мол. м. 106,12; бесцв. вязкая гигроскопичная жидкость без запаха, сладковатого вкуса; т. пл. −7,8 °С, т. кип. 245,8 °С, 133,8 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,1161, n_D^{20} 1,4474; η 35,7 мПа·с; γ 48,5 мН/м (25 °С); μ $9{,}0\cdot10^{-30}$ Кл·м (25 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара: lg*p* (в мм рт. ст.) = 8,1527 − 2727,3/*T* (353–438 К); C_p^0 2,093 Дж/(г·К) (20 °С); теплопроводность 0,25 Вт/(м·К); $\Delta H^0_{обр}$ −626,8 кДж/моль (25 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ −2374 кДж/моль (20 °С), $\Delta H^0_{пл}$ 13,46 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 37,01 кДж/моль (20 °С); ε 30,7 (25 °С). Смешивается с водой, низшими спиртами, гликолями, целлозольвами, карбитолами, ацетоном, анилином, фенолом, хлороформом, ограниченно – с бензолом, дибутилфталатом, стиролом, толуолом, диэтиловым эфиром, CCl_4. В Д. плохо раств. минер. и растит. масла.

Д. обладает хим. св-вами, характерными для гликолей и простых эфиров. При взаимод. с карбоновыми к-тами и их ангидридами образует сложные моно- и диэфиры, с альдегидами и кетонами (кат.–фосфорная к-та) – циклич. ацетали, напр. с формальдегидом – 1,3,6-триоксациклооктан:

$$HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH + HCHO \longrightarrow O\begin{matrix}CH_2CH_2O\\CH_2CH_2O\end{matrix}CH_2$$

При дегидрировании (кат.–медный, цинкмедьхромовый или др.) Д. превращается в 1,4-диоксан-2-он (ф-ла I), при дегидратации в присут. щелочных катализаторов – в 1,4-диоксан, при нагр. в присут. щелочи – в тетраэтиленгликоль $HO—[—CH_2CH_2O—]_4—H$. Оксиэтилирование Д. при 150–200 °С протекает легко с образованием полиэтиленгликоля; скорость р-ции значительно возрастает в присут. щелочных катализаторов.



I

Из-за наличия двух групп ОН в молекуле в Д. возникают меж- и внутримолекулярные водородные связи. Д. образует водородные связи также с водой, аминами и др. соед., содержащими электроотрицат. атом. Д. способен к автоокислению; процесс резко ускоряется при наличии в Д., напр., пероксидов, гидропероксидов. Антиокислители (гидрохинон или др.) резко увеличивают стабильность Д.

В пром-сти Д. получают: 1) оксиэтилированием этиленгликоля в присут. щелочи при 160–180 °С, 1,1–2,0 МПа и мольном соотношении этиленоксид : этиленгликоль = 1 : 2 (выход Д. 60%):

$$H_2C\underset{O}{-}CH_2 + HOCH_2CH_2OH \longrightarrow HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$$

2) как побочный продукт в произ-ве этиленгликоля гидратацией этиленоксида в присут. щелочи или к-ты при 160–200 °С, 1–2 МПа в мольном соотношении этиленоксид: вода = 1 : 10; при этом ок. 15% этиленоксида превращается в Д. На произ-во 1 т Д. расходуется 1,0–1,1 т этиленоксида.

Д. – сырье в произ-ве сложных эфиров, полиуретанов, олигоэфиракрилатов, полиалкиленгликольмалеинатов и текстильно-вспомогат. в-в; пластификатор, высокоселективный экстрагент ароматич. углеводородов из катализатов риформинга; увлажнитель табака; осушитель газов; компонент антифризов, гидротормозных и гидравлич. жидкостей; р-ритель нитратов целлюлозы и полиэфирных смол и др.

Мировое произ-во Д. ок. 400 тыс. т/год (1975).

Д. раздражает кожу, при попадании внутрь действует на центр. нервную систему и почки; рекомендуемый ПДК 10 мг/м³, в воде водоемов – 1 мг/л. Т. всп. 134 °С (в открытом тигле), 152 °С (в закрытом), т. самовоспл. 379,5 °С; КПВ 1,05–22,7%, температурные пределы воспламенения 133–203 °С.

Б. Б. Чесноков.

ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИНИТРА́Т $(O_2NOCH_2CH_2)_2O$, мол. м. 188,05; бесцв. жидкость; т. пл. 3 и −11 °С (соотв. для стабильной и лабильной кристаллич. модификаций), т. кип. 244 °С; d_{15}^{20} 1,385, n_D^{20} 1,4517; $\Delta H^0_{обр}$ −415 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −2300 кДж/моль; критич. диаметр детонации 0,016 м (в 4–8 раз выше, чем у др. полинитратов), скорость детонации 6600 м/с (1800–2300 м/с в низкоскоростном режиме); критич. диаметр горения $5\cdot10^{-3}$ м (на порядок больше, чем у нитроглицерина), скорость устойчивого горения $1{,}2\times10^{-4}$ м/с (при 9,8 Па); т. всп. 210–215 °С, плохо раств. в воде (0,4% по массе при 20 °С), этаноле, CCl_4, CS_2, хорошо – в метаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, нитроглицерине, $CHCl_3$. Легко окисляется O_2, NO_2, N_2O_3, N_2O_4; гидролизуется в кислой и щелочной среде. Получают Д. этерификацией диэтиленгликоля смесью HNO_3 с H_2SO_4.

Д. – бризантное ВВ; его используют как компонент бездымных порохов (пластификатор нитроцеллюлозы) и нек-рых др. смесевых ВВ.

Б. А. Лурье.

ДИЭТИЛЕНТРИАМИ́Н [*бис*-(2-аминоэтил)амин, иминодиэтиламин] $(H_2NCH_2CH_2)_2NH$, мол. м. 103,2; бесцв. гигроскопичная жидкость с аминным запахом; легко поглощает CO_2 из воздуха, коррозионноактивна; т. пл. −39 °С, т. кип. 206,7 °С, 86 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9542, n_D^{20} 1,4859; μ $7{,}4\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 25 °С); η 7,1 мПа·с (20 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара при 371,5–441 К: lg*p* (в мм рт. ст.) = 8,1542 − 2257,3/(*T* + 230); $\Delta H_{исп}$ 51,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ (ж) −65,2 кДж/моль; pK_{a_1} 10,101, pK_{a_2} 9,386, pK_{a_3} 4,889; смешивается с водой, этанолом, ацетоном, бензолом, диэтиловым эфиром.

Для Д. характерны все хим. св-ва *аминов*, содержащих первичные и вторичные аминогруппы (см. также *Диамины*, *Этилендиамин*). Вторичная аминогруппа Д. обладает меньшей основностью и нуклеофильностью, чем первичные. Д. способен к внутримол. циклизации с образованием пиперазина.

В пром-сти Д. получают как побочный продукт вместе с др. полиэтиленполиаминами при произ-ве этилендиамина из дихлорэтана и водного р-ра NH_3 или при произ-ве этилендиамина и пиперазина из моноэтаноламина и NH_3 в присут. H_2 и никеля Ренея либо разл. комбинаций Ni с Mg, Co, Cu, Cr или др. переходными металлами:

$$H_2NCH_2CH_2OH + NH_3 \longrightarrow H_2NCH_2CH_2NH_2 +$$

$$+ HN\langle\text{⬡}\rangle NH + (H_2NCH_2CH_2)_2NH + \cdots$$

Выделяют и очищают Д. ректификацией.

Д. – отвердитель эпоксидных смол; применяется также в произ-ве ПАВ, ускорителей вулканизации, ионообменных смол и реакционноспособных полиамидов, ингибиторов коррозии, флотореагентов и флокулянтов, хелатирующих агентов (напр., диэтилентриаминпентаацетата Na), абсорбентов для очистки газов, добавок, улучшающих прочность бумаги в мокром состоянии.

Т. всп. 94 °С, т. самовоспл. 365 °С. Д. раздражает кожу и слизистые оболочки дыхат. путей; ПДК 2 мг/м³, в воде водоемов – 0,2 мг/м³.

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 7, N. Y., 1979, p. 580.

Д. З. Завельский.

ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОПЕНТАУКСУСНАЯ КИСЛОТА ([(карбоксиметилимино) *бис*-(этилендинитрило)] тетрауксусная кислота, ДТПА) $HOOCCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$, т. пл. 203–204 °С (с разл.); раств. в воде (0,5%), водных р-рах щелочей, Na_2CO_3, NH_3, не раств. в орг. р-рителях. Пятиосновная к-та: pK_1 1,79, pK_2 2,66, pK_3 4,42, pK_4 8,87, pK_5 10,42; имеет структуру двойного цвиттер-иона, асимметричного в кристаллич. состоянии. Образует устойчивые, р-римые в воде комплексы с катионами щел.-зем. и переходных элементов (в т. ч. платиновой группы, РЗЭ и трансурановых). Для Д к. характерны протонированные моно- и биядерные комплексы; дентатность зависит от природы катиона: для Fe(III) – 7, Cu(II) – 6, РЗЭ – 7 или 8.

Получают карбоксиалкилированием хлорацетатом Na или цианметилированием диэтилентриамина с последующим гидролизом.

Применяют в качестве титранта в комплексонометрии и маскирующего агента в аналит. химии; для разделения РЗЭ и трансурановых элементов методом экстракции; для стабилизации бумаги в процессе искусств. теплового старения; комплексное соед. с Fe(III) и др. микроэлементами используют как ср-во от хлороза растений и в качестве микроудобрения; кальциевый комплекс Д. к. – для выведения ионов токсичных металлов из организма.

Лит · Темкина В Я [и др.], «Хим. пром-сть», 1977, № 6, с 423–429, Дятлова Н М, «Ж Всес хим об-ва им Д И. Менделеева», 1984, т. 29, № 3, с 247–60, Школьникова Л М [и др.], «Ж структурн химии», 1984, т 25, № 2, с 103–113, Choppin G R, Basden P A, Khan S A, «Inorg Chem», 1979, v 18, № 5, p 1330–32 *Н М. Дятлова, В. Я. Темкина.*

ДИЭТИЛКСАНТОГЕНДИСУЛЬФИД (*бис*-этилксантогенат, диксантоген) $[C_2H_5OC(S)]_2S_2$, мол. м. 242,385; бесцв. кристаллы почти без запаха; т. пл. 31,5–32,5 °С, т. кип. 107–109 °С/0,05 мм рт. ст.; d_4^{30} 1,2603, n_D^{30} 1,6215. Хорошо раств. в абс. этаноле, горячем этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, этилацетате, бензоле, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, бензине, жирах, минер. маслах, плохо – в холодном этаноле, метаноле, не раств. в воде.

По хим. св-вам Д. сходен с диалкилдисульфидами (см. *Дисульфиды органические*), но в отличие от них неустойчив, разлагается выше 112 °С на этиловый эфир этилксантогеновой к-ты, О,О-диэтиловый эфир монотиоугольной к-ты, CS_2, CO, S. При нагр. с 25–50%-ной H_2SO_4 отщепляет CS_2. При действии металлич. K (или Na) в эфире или спиртовых р-ров KOH, KSH разлагается на этилксантогенат K (или Na), CO_2, CS_2, H_2S. Легко расщепляется в р-рителях амиами и NH_3:

$$[C_2H_5OC(S)]_2S_2 + 2RNH_2 \xrightarrow[-S]{}$$

$$\rightarrow C_2H_5OC(S)NHR + C_2H_5OC(S)S^-\overset{+}{N}H_3R$$

Получают Д. окислением этилксантогената K (или Na) хлорамином Т, Cl_2, I_2, $NaNO_2$ и др. в эфирном, спиртовом или водном р-ре при 0–40 °С. Д. – гербицид (гербизан); инсектицид против педикулеза (аулин); лек. ср-во; регулятор полимеризации хлоропрена, ускоритель вулканизации. В качестве ПАВ Д. количественно извлекает Cu^+ при pH 0–5.

Среднетоксичен для теплокровных; $ЛД_{100}$ 1,5 г/кг (белые крысы, перорально). При длит. воздействии на человека сильно раздражает кожу. *Т. А. Данилова.*

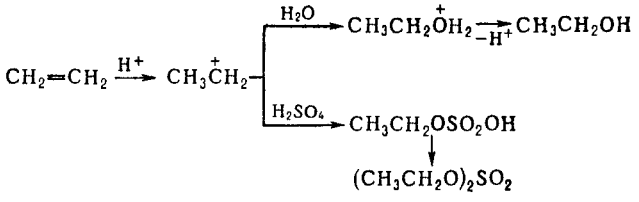
ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР (этиловый эфир, серный эфир) $C_2H_5OC_2H_5$, мол. м. 74,12; бесцв. жидкость со своеобразным запахом; т-ра замерзания –116,2 °С, т. кип. 34,5 °С; d_4^{20} 0,7138, n_D^{20} 1,3526; η 0,2448 мПа·с (20 °С), $t_{крит}$ 193,4 °С, $p_{крит}$ 3,61 МПа; C_p^0 166,69 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{исп}$ 27,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –252,2 кДж/моль; S^0_{298} 342,7 Дж/(моль·К); давление пара (кПа): 0,13 (–74,3 °С), 1,3 (–48,1 С), 5,2 (–27,7 °С), 260 (2,2 °С), 520 (17,9 °С); γ 17,1 мН/м; $\rho > 10^7$ Ом·м; ε 4,22; раств. в воде (6,5% при 20 °С), этаноле, бензоле и др. орг. р-рителях. Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 34,15 °С; 98,74% Д. э.).

По хим. св-вам Д. э. – типичный алифатич. *эфир простой*. Обладает слабыми основными св-вами и при действии сильных к-т превращается в неустойчивые оксониевые соли, напр.:

$$C_2H_5OC_2H_5 + HBr \rightleftarrows [(C_2H_5)_2OH]^+Br^-$$

С к-тами Льюиса дает относительно устойчивые комплексы, напр. эфират трифторида бора $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$, используемый как катализатор.

В пром-сти Д. э. получают как побочный продукт в произ-ве этилового спирта гидратацией этилена в присут. фосфорной к-ты или 96–98%-ной H_2SO_4 при 65–75 °С и давлении 2,5 МПа:



Осн. часть Д. э. образуется на стадии гидролиза этилсульфатов (95–100 °С, 0,2 МПа):

$$2CH_3CH_2OSO_2OH + H_2O \rightarrow (C_2H_5)_2O + 2H_2SO_4$$

$$(CH_3CH_2O)_2SO_2 + H_2O \rightarrow (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$$

Выход эфира максимален при небольшом разбавлении и достигает 7% на пропущенный этилен.

Д. э. получают также как побочный продукт прямой газофазной гидратации этилена в этанол в присут. фосфорной к-ты на носителе. Он м. б. получен также дегидратацией этанола в присут. H_2SO_4.

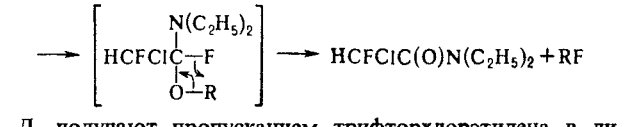
Д. э. применяют как р-ритель иитратов целлюлозы (в т. ч. в произ-ве бездымного пороха), животных и растит. жиров, прир. и синтетич. смол, алкалоидов и др.; как экстрагент, напр. для разделения Pu и продуктов его деления при получении и переработке ядерного горючего, при выделении U из руд; анестезирующее ср-во в медицине.

Т. всп. –41 °С, т. самовоспл. 164 °С, ниж. КПВ 36,5 г/м^3, верхний – 232 г/м^3. При хранении на свету образует нестойкие взрывчатые пероксиды, к-рые м. б. причиной его самовоспламенения при комнатной т-ре. Слегка раздражает дыхат. пути, при остром отравлении наступает возбуждение, затем сонливость и потеря сознания, иногда длительная; ПДК 300 мг/м^3.

Лит Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v 9, N Y., 1980, p. 381–91. *Н Г Вергунова.*

N,N-ДИЭТИЛ-1,1,2-ТРИФТОР-2-ХЛОРЭТИЛАМИН (реактив Яровенко) $HCFClCF_2N(C_2H_5)_2$, мол. м. 189,61; бесцв. подвижная дымящая на воздухе жидкость; т. кип. 33–34 °С/6 мм рт. ст.; d_4^{25} 1,19; раств. в орг. р-рителях. Взаимод. Д. с гидроксилсодержащими орг. соед. приводит к диэтиламиду фторхлоруксусной к-ты и фторидам:

$$HCFClCF_2N(C_2H_5)_2 + ROH \xrightarrow[-HF]{}$$



Д. получают пропусканием трифторхлорэтилена в диэтиламин. Широко применяют в лаб. практике для синтеза монофторзамещенных алифатич. и алициклич. соединений. Для этой цели м. б. использованы и др. третичные α,α-дифтораминьи, напр. $CF_3CFHCF_2NR_2$, получаемые из $CF_3CF{=}CF_2$ и вторичных аминов.

Лит Sharts C M, Sheppard W A., в кн Organic reactions, v 21, N Y., 1974, p 125–406 *Е М Рохлин.*

ДИЭТИЛФТАЛАТ *o*-$C_6H_4(COOC_2H_5)_2$, мол. м. 222,24; бесцв. жидкость без запаха; т. пл. –3 °С, т. кип. 298–299 °С, 156 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,118, n_D^{20} 1,5000; η 10,06 мПа·с; γ 35,3 мН/м (20,5 °С); раств. в этаноле, плохо – в воде (0,1%

при 18 °С), минер. маслах (2,8%). Совмещается с эфирами целлюлозы, мн. виниловыми полимерами. В пром-сти получают нагреванием C_2H_5OH с фталевым ангидридом в присут. небольших кол-в H_2SO_4. Применяют как пластификатор полимеров и фиксатор запаха в парфюмерии. Может вызывать функциональные изменения центр. и периферич. нервной системы; осн продукт обмена при введении крысам перорально – более токсичный моноэтилфталат; $ЛД_{50}$ 6,2 г/кг (белые мыши, перорально); ПДК 0,5 мг/м³, Т. вспл. 125 °С, т. воспл. 152 °С, т. самовоспл. 306 °С; КПВ 0,75–4,25%. *Л А Хейфиц*

N,N-ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИ́Н [N-(2-гидроксиэтил)диэтиламин, 2-(диэтиламино)этанол] $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OH$, мол. м. 117,19; бесцв. гигроскопичная жидкость; т. пл. −65 °С, т. кип. 163 °С, 100 °С/80 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8846, n_D^{20} 1,4412; η 4 мПа·с (25 °С); смешивается с водой, хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, петролейном эфире, ацетоне

Обладает всеми хим. св-вами *аминоспиртов*; наиб. характерны для Д. р-ции с участием спиртовой ОН-группы.

В пром-сти Д. получают взаимод этиленоксида с диэтиламином при 100 °С под давлением. В исходных продуктах должна отсутствовать влага во избежание образования продуктов высокой степени этоксилирования типа $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_nH$. Д. можно идентифицировать в виде 2,4-дигидроксибензоата (т. пл. 91 °С).

Д. – ингибитор коррозии, селективный поглотитель кислых компонентов (напр., CO_2, H_2S) из прир. и пром. газов; применяют в произ-ве лек. ср-в (новокаина и др.), ионообменных смол, отвердителей эпоксидных смол, текстильно-вспомогат. в-в, а также разл. акрилатов, используемых как мономеры для получения присадок к моторным и реактивным топливам, маслам и др.

Т. вспл. 54 °С, т. самовоспл 260 °С, температурные пределы воспламенения 39–83 °С. Д. раздражает кожу, слизистые оболочки глаз и верх. дыхат. путей, при вдыхании паров вызывает тошноту и рвоту; ПДК 5 мг/м³.

Лит Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 1, 2, 9, 10, 12–17, N Y, 1978–81 *Т А Макарова*

ДОДЕКАМЕТИЛЕНДИАМИ́Н (додекандиамин) $H_2N(CH_2)_{12}NH_2$, мол. м. 200,37; бесцв кристаллы; т. пл. 66–67 °С, т. кип. 328 °С, 187 °С/16 мм рт. ст; d_4^{70} 0,8140; η (в мПа·с): 2,05 (80 °С), 1,60 (100 °С), 1,00 (150 °С); C_p^0 0,466 кДж/(моль·К); $\Delta H^0_{сгор}$ −8350,8 кДж/моль (жидк.), $\Delta H^0_{исп}$ 109,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 57,3 кДж/моль (20–60 °С), раств. в этаноле и метаноле, при нагр. – в бензоле, хлороформе и циклогексане. Проявляет хим. св-ва, типичные для алифатич. α,ω-диаминов (см. *Диамины*).

В пром-сти Д. получают из 1,10-декандикарбоновой к-ты в 2 стадии (взаимод. с NH_3 при 360–400 °С превращают к-ту в 1,10-динитрил, к-рый подвергают каталитич восстановлению водородом при 200–250 °С), реже – в одну стадию (взаимод. с NH_3 в присут. H_2 при 270–370 °С и 10–30 МПа). Первый способ обеспечивает лучший выход, но при этом требуются более сложное технол. оформление и жесткие условия.

Д. – сомономер в произ-ве полиамидов, полиимидов и др.; отвердитель эпоксидных смол.

Т. вспл. 173 °С, т. самовоспл. 250 °С. Раздражает кожу и слизистые оболочки.

Лит Kan P T, «High Polymer», 1972, v 27, p 155–259 *Т А Макарова*

ДОДЕКАНА́ЛЬ (додециловый альдегид, лауриновый альдегид) $CH_3(CH_2)_{10}CHO$, мол. м. 184,32; бесцв маслянистая жидкость со стойким «жирным» запахом (при значит. разбавлении приобретает свежий цветочный запах, напоминающий запах фиалки); т пл. 44,5 °С, т. кип. 249 °С, 185 °С/100 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8350, n_D^{20} 1,4328–1,4344; раств. в этаноле, минер. маслах, пропиленгликоле, не раств. в глицерине и воде. Содержится в эфирном масле лимона, померанца, руты, в иглах пихты и сосны. На воздухе постепенно окисляется в лауриновую к-ту; под действием к-т превращается в димер с т. пл. 57,5 °С. Пром. способы получения: пропускание паров лауриновой к-ты (выделяют из кокосового масла), муравьиной к-ты и CH_3OH над $MnCO_3$ при 250–330 °С; каталитич. дегидрирование 1-додеканола. Применяют как душистое в-во в парфюмерии и пищ. пром-сти.

Т. вспл. 101 °С, т. воспл. 133 °С, т. самовоспл. 210 °С; КПВ 0,67–0,93%, температурные пределы взрываемости 106–113 °С. *Л А Хейфиц*

ДОДЕКАНО́Л (додециловый спирт, лауриновый спирт) $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$, мол. м. 186,34; бесцв. вязкая жидкость со слабым «жирным» запахом, застывающая при охлаждении; т. пл. 24–27 °С, т. кип. 260–262 °С, 150 °С/20 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8201, n_D^{20} 1,4455; пороговая концентрация запаха $5{,}37\cdot10^{-8}$ г/л; т. вспл. 112 °С; раств. в этаноле, пропиленгликоле, минер. маслах, не раств. в воде и глицерине. В пром-сти получают восстановлением этилового эфира лауриновой к-ты натрием в спиртово-толуольном р-ре. Д. и его эфиры – душистые в-ва в парфюмерии и пищ. пром-сти, эфиры с H_2SO_4 – компоненты моющих ср-в. *Л А Хейфиц*

ДОДЕЦИЛАМИ́Н (1-додеканамин, лауриламин) $C_{12}H_{25}NH_2$, мол. м. 185,34; бесцв. жидкость с аммиачным запахом; т пл. 28,35 °С, т. кип. 247–249 °С, 134–135 °С/15 мм рт. ст.; раств. в орг. р-рителях, плохо – в воде, образуя гидраты и жидкокристаллич. фазы. Слабое основание (pK_a 2,68, 25 °С).

При хранении на воздухе Д. легко взаимод. с CO_2:

$$2C_{12}H_{25}NH_2 + CO_2 \rightarrow C_{12}H_{25}NHCOO^-\overset{+}{N}H_3C_{12}H_{25}$$

Вступает во все р-ции, характерные для алифатич. *аминов*. С неорг. к-тами образует соли, к-рые плохо раств. в орг. р-рителях. Хлориды, ацетаты и формиаты Д. – катионные ПАВ. В водной среде при pH ⩽ 7 образуют стабильные коллоидные системы; критич. концентрация мицеллообразования $(1–3)\cdot10^{-2}$ М; 25–30%-ные р-ры солей образуют гели или жидкокристаллич. фазы. Р-римость ацетата Д. в воде (г в 100 г): 29 (0 °С), 31,5 (20 °С), 36,0 (40 °С), 54,5 (80 °С).

В пром-сти Д. получают взаимод. додециловой к-ты, выделяемой из растит. масел и животных жиров, с аммиаком с послед. гидрированием полученного нитрила:

$$C_{11}H_{23}COOH + NH_3 \xrightarrow{-2H_2O} C_{11}H_{23}CN \xrightarrow{H_2} C_{12}H_{25}NH_2$$

Техн. продукт обычно представляет собой смесь аминов, содержащую до 60% Д.

Д. и его соли – эмульгаторы, флотореагенты, ингибиторы коррозии металлов, диспергаторы пигментов и наполнителей в произ-ве пластмасс и красок.

Д. и его соли токсичны по отношению к нек-рым микроорганизмам; $ЛД_{50}$ 5,5 г/кг (белые крысы, перорально), ПДК в воде 0,031 мг/л.

Лит Поверхностно-активные вещества Справочник, Л, 1979, Schwartz A M, Perry I W, Berch I, Surface active agents and detergents, Huntington (N Y), 1977 *А П Мороз*

ДО́ЗА (от греч. dósis – доля, порция) ионизирующего излучения, величина, используемая для оценки воздействия излучения на любые в-ва и живые организмы. В зависимости от особенностей излучения и характера его воздействия рассматривают поглощенную, эквивалентную и экспозиционную Д.

Поглощенная доза $D_{погл}$ – отношение энергии излучения, поглощенной в-вом, к массе в-ва. Единица $D_{погл}$ в СИ – грей (Гр), соответствующая поглощению 1 Дж излучения 1 кг в-ва. Внесистемная единица – рад, соответствующая поглощению 100 эрг излучения 1 г в-ва (1 рад = 10^{-2} Гр) Разовое аварийное облучение всего тела человека дозой в 5 Гр может привести к смертельному исходу, а облучение в течение длит. времени той же Д. такого действия может и не оказать.

Эквивалентная доза $D_{экв} = KD_{погл}$, где K – т. наз. коэф. качества излучения (безразмерная величина). Единица $D_{экв}$ в СИ – зиверт (Зв); внесистемная единица – бэр (1 бэр = 10^{-2} Зв) Для K на практике обычно принимают след. усредненные значения: 1 – для моноэнергетич. электронов, позитронов, β-частиц, γ-квантов и рентгеновского излучения; 3 – для нейтронов с энергией < 20 кэВ, 10 – для про-

тонов с энергией < 20 кэВ и нейтронов с энергией от 0,1 до 10 МэВ, 20 – для α-частиц с энергией < 10 МэВ и тяжелых ядер отдачи (см *Горячие атомы*) K – критерий относительной биол эффективности излучения при хронич облучении человека чем больше K, тем опаснее излучение при одной и той же $D_{погл}$ Согласно действующим в СССР Нормам радиационной безопасности (НРБ), годовая допустимая $D_{экв}$ облучения всего тела (не отдельных органов) профессиональных работников составляет 0,05 Зв (50 мЗв), населения – 0,005 Зв (5 мЗв)

Экспозиционная доза $D_{экс}$ – мера ионизации воздуха под воздействием облучения фотонами (γ-квантами и рентгеновским излучением) Внесистемная единица – рентген (Р) При $D_{экс}$ = 1 Р в 1 см^3 воздуха при 0 °С и 760 мм рт ст (т е в 0,001293 г воздуха) образуется 2,08 10^9 пар ионов, что соответствует поглощению энергии в 0,113 эрг/см^3, или 87,3 эрг/г Для фотонного излучения $D_{экс}$ = 1 Р соответствует 0,873 рад в воздухе или приблизительно 0,96 рад в биол ткани Международная комиссия по радиац единицам приняла решение исключить в будущем из практики $D_{экс}$ и для оценки воздействия на среду косвенно ионизирующих излучений использовать спец единицу $D_{погл}$ – керма (К), равную отношению суммы начальных кинетич энергий всех заряженных частиц, образовавшихся под действием косвенно ионизирующего излучения в элементарном объеме в-ва, к массе в-ва в этом объеме

На практике широко используют понятие мощности дозы – отношение приращения дозы, поглощенной за единичный интервал времени, к этому интервалу Для больших $D_{погл}$ мощность дозы выражают в Гр/с (рад/с), Гр/мин (рад/мин) и т п Для мощности $D_{экв}$ предпочтительна размерность мкЗв/ч (мбэр/ч), а для мощности $D_{экс}$ – Р/с, мР/ч, мкР/с и т д

Лит Нормы радиационной безопасности НРБ 76 и основные санитарные праавла работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП 72/80 2 изд М 1981 Машкович В П Защита от ионизирующих излучений Справочник 3 изд М 1982 См также лит при ст *Дозиметрия Радиационная защита* *Н Г Гусев*

ДОЗАТОРЫ, устройства для автоматич отмеривания (дозирования) заданной массы или объема твердых сыпучих материалов, паст, жидкостей, газов Д обеспечивают выдачу дозы одного или неск продуктов (соотв одно- и многокомпонентные Д) одному или разным потребителям (соотв одно- и многоканальные Д), изменяют кол-во компонентов в заданном соотношении с изменяющимся кол-вом др дозируемых компонентов (Д соотношения), дозируют в-ва в заданной временной или логич последовательности (программные Д)

Блок управления каждого Д – автоматич регулятор Наиб эффективность использования Д достигается, если регулятором или его основой служат микро-ЭВМ или мини-ЭВМ, позволяющие компенсировать влияние внешвозмущающих воздействий (напр, параметров технол режима процесса), вести дозирование по заданной программе, удобно представлять информацию оператору и передавать результаты дозирования (напр, общий объем прошедшего продукта) на след уровень управления

Объемные Д. Применяют для дозирования газов, жидкостей, паст, реже твердых сыпучих материалов (см *Питатели*) Дозы от долей см^3 до сотен (тысяч для газов) м^3, производительность от менее чем см^3/ч до тысяч м^3/ч (для газов десятков тысяч), погрешность от 0,5 до 10–20% Эти Д просты по конструкции, достаточно надежны Недостатки зависимость объема дозы от т ры и давления (особенно для газов), значительная погрешность при дозировании пенящихся сред

Д дискретного действия в простейшем случае состоят из одной калиброванной емкости, снабженной датчиком уровня, двух клапанов на входе в емкость и выходе из нее (для повышения точности и производительности Д могут иметь несколько разных по объему емкостей) и блока управления – двухпозиционного автоматич регулятора Погрешность до 1,5% Наименьшие погрешность и габариты имеют Д дискретного действия (рис 1) на основе объемных счетчиков продукта (роторы – лопастные, с овальными шестернями, винтовые и др) Угол поворота ротора, соответствующий объему прошедшего продукта, преобразуется в сигнал, поступающий в блок управления, к рый вычисляет общий объем прошедшего продукта, сравнивает его с заданием и формирует сигнал на прекращение подачи продукта Для повышения точности дозирования при достижении 90–95% дозы вентиль 4 закрывают, а расход продукта уменьшают в 4–5 раз с помощью вентиля 5 Для стабилизации или программного изменения расхода блок управления определяет и устанавливает требуемый расход посредством вентиля 6 Дозы от 1 дм^3 до десятков м^3, погрешность 0,5–1,5% Для надежной работы таких Д дозируемую среду тщательно очищают от твердых и газообразных примесей, не допускают кристаллизацию или полимеризацию продуктов в полостях счетчиков, для вращения ротора создают достаточный перепад давлений между входом и выходом Д

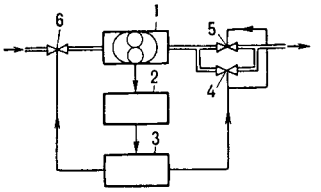


Рис 1 Объемный дозатор дискретного действия на основе счетчика жидкости 1 счетчик 2 датчик, 3 блок управления, 4 6 вентили

При дозировании в емкости (реакторы), работающие под давлением, равным или превышающем давление среды на входе в Д, а также для дозирования вязких и пастообразных продуктов применяют Д на основе насосов вытеснения (поршневых, плунжерных, шестеренчатых, диафрагменных) При равенстве задания и фактич дозы блок управления отключает насос, перекрывая поток продукта, показывает и регистрирует величину дозы Диапазон последней от 1 см^3 до сотен дм^3, миним погрешность 1–3%, давление продукта на выходе дозатора до сотен кПа

В Д малой производительности (единицы см^3/ч) продукт вытесняется с помощью газа или инертной жидкости (рис 2) При открытом вентиле 4 и закрытом вентиле 5 в случае опускания сосуда 2 емкость 1 заполняется дозируемым продуктом Для выдачи дозы закрывается вентиль 4 и открывается вентиль 5 При этом сосуд 2 поднимается, что обеспечивает вытеснение части продукта из емкости 1

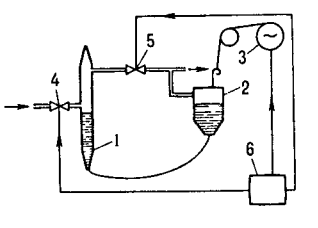


Рис 2 Объемный микродозатор на основе вытеснения дозы 1 емкость 2 напорный сосуд, 3 привод, 4 5 вентили 6 блок управления

Д непрерывного действия состоят из *расходомера* (напр, индукционного), регулятора и запорного органа (вентиль, задвижка), блока управления и информации Заданный расход обеспечивается благодаря изменению гидравлич сопротивления регулятора по сигналу от блока управления, в к-ром определяется также общий объем прошедшего продукта Запорный орган прекращает его подачу при достижении заданного объема Дозы от 1 см^3 до тысяч м^3, точность поддержания расхода в пределах от 1,5- до 2 кратной точности расходомера

Наряду с Д на основе расходомеров используют Д в виде емкости с дозируемым продуктом, на выходе к-рой установлено постоянное гидравлич сопротивление (диафрагма, спираль, лента, капилляр и т п) Стабильность расхода достигается поддержанием уровня или соответствующего давления в емкости

Весовые Д. Применяют для дозирования твердых сыпучих материалов, реже – жидкостей Дозы от нескольких г до

сотен кг, производительность от сотен до десятков т/ч, погрешность дозирования от 0,1 до 0,5%.

Из Д. дискретного действия наиб. распространены в хим. пром-сти такие, в к-рых загружаемая емкость установлена на силоизмерит. преобразователях – тензометрич. или платформенных весах (см. *Взвешивание*). Сигнал от преобразователя 2 (рис. 3) поступает в блок управления 3, с помощью к-рого автоматически взвешивается емкость 1 и формируется команда для управления устройствами загрузки 4 и выгрузки 5. В открытых емкостях с жидкостями массу продукта при дозировании определяют по пропорциональной ей высоте слоя жидкости. Достоинство таких Д.– компактность датчиков давления; недостаток – необходимость предварительной градуировки (определение зависимости гидростатич. давления от веса продукта в емкости).

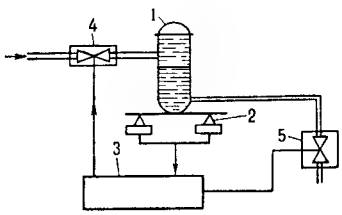


Рис 3 Весовой дозатор дискретного действия 1 – емкость, 2 – силоизмерит преобразователь; 3 – блок управления, 4, 5 – устройства загрузки и выгрузки

В Д. непрерывного действия регулируется скорость потока материала или площадь поперечного сечения его слоя. Схема одного из таких Д. представлена на рис. 4, *а*. Дозируемый материал поступает на силоизмерит. транспортер. Вес материала на ленте, пропорциональный производительности Д., измеряется силоизмерит. преобразователем и сравнивается в регуляторе с сигналом задания. В результате устройство 7 вырабатывает корректирующий сигнал, регулирующий высоту слоя материала на ленте.

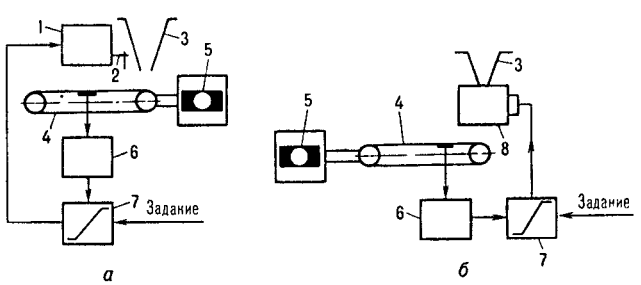


Рис 4 Весовые дозаторы непрерывного действия с регулированием высоты слоя материала на ленте (*а*) и скорости потока материала (*б*) 1 привод, 2 – заслонка, 3 – бункер, 4, 6 – силоизмерительные транспортер и преобразователь; 5 электродвигатель, 7 – регулятор, 8 питатель

На рис. 4, *б* показана схема Д. с регулируемой скоростью потока материала. Дозируемый материал поступает на силоизмерит. транспортер через питатель. Сигналы задания и расхода подаются в регулятор, к-рый вырабатывает корректирующий сигнал на привод питателя, увеличивая или уменьшая скорость потока материала. Регулирование потока материала можно осуществлять также изменением скорости движения самого весоизмерит. транспортера.

Лит · Гуревич А. Л., Соколов М. В., Импульсные системы автоматического дозирования агрессивных жидкостей, М., 1973, Абилов А. Г., Лютфалиев К. А., Автоматические микродозаторы для жидкостей, М., 1975; Синицын Б. Н., Ерохин А. С., Дозаторы непрерывного действия средства автоматизации процессов дозирования Обзорная информация, в. 3, М., 1982

М. И. Биленко.

ДОЗИМЕ́ТРИЯ, совокупность методов измерения и (или) расчета *дозы* ионизирующего излучения, основанных на количественном определении изменений, произведенных в в-ве излучением (радиац. эффектов). Различают прямой (абсолютный) калориметрич. метод Д., основанный на непосредственном измерении поглощенной в-вом энергии излучения в виде тепла, выделенного в рабочем теле калориметра, и косвенные (отиосительные) методы, при к-рых измеряют радиац. эффекты, пропорциональные поглощенной дозе. К косвенным относят ионизационные, радиолюминесцентные, химические и нек-рые спец. методы.

Калориметрический метод (диапазон поглощенных доз от 1 до 10^6 Гр) основан на измерении приращения т-ры ΔT, вызванного поглощением в-вом порции ΔE энергии излучения в калориметре. При отсутствии необратимых хим. р-ций $\Delta T = \Delta E/mc$, где m – масса поглотителя, c – его теплоемкость. Используют гл. обр. адиабатич., изотермич., проточные калориметры; поглотители – металлы, графит и др. Недостатки метода – низкая чувствительность (напр., для Al ΔT всего $1 \cdot 10^{-3}$ К/Гр) и сложность аппаратуриого оформления. Метод применяют в осн. для определения коэф. пропорциональности, связывающих радиац. эффекты с поглощенной дозой в относительиых методах Д., и для калибровки дозиметрич. детекторов.

Ионизационные методы (диапазон доз от 10^{-8} до 10^6 Гр) основаны на измерении кол-ва ионов, возникших в облучаемом в-ве при действии излучения. В случае облучения в-ва сложного элементного состава вводят понятие его эффективного ат. н., равного ат. н. условно простого в-ва, для к-рого коэф. поглощения излучения, рассчитанный на 1 электрон, такой же, как и для облучаемого сложного в-ва. Наиб. распространение получили иоиизац. камеры, в к-рых поглотителем является газ. Измеряемая характеристика – ионизац. ток, пропорциональный мощности дозы излучения, или кол-во электричества, пропорциональное дозе.

Для Д. фотонного излучения применяют воздухоэквивалентные камеры, материал стенок к-рых имеет такой же эффективный ат. н., что и воздух. Кол-во электричества Q, образовавшееся за время t, и доза $D_{экс}$ фотонного излучения в воздухе связаны зависимостью: $Q = zeV\rho D_{экс}/w$, где z – зарядовое число иона, V – объем камеры, ρ – плотность воздуха, w – энергия образования пáры ионов в воздухе. Для Д. быстрых нейтронов используют тканеэквивалентные камеры, материал стенок к-рых и заполняющий газ по атомному составу эквивалентны мягкой биол. ткани. Напр., материал стенки может состоять (в % по массе) из 10,1% H, 3,5% N и 86,4% C, а заполняющий газ – из 64,4% CH_4, 32,5% CO_2 и 3,1% N_2.

Применяют также полупроводниковые детекторы, в к-рых чувствит. элементом служит материал на основе CdS, Si, Ge или др.; по принципу действия они аналогичны ионизац. газовым камерам. В индивидуальной Д. широко используют газовые ионизац. камеры конденсаторного типа в форме карандашей. К ионизац. детекторам относят и газоразрядиые счетчики, напр. Гейгера – Мюллера (см. *Радиометрия*), пропорциональный и др.; их преимущество перед камерами – бóльшая чувствительность при таких же габаритах, что обусловило их применение для контроля радиац. обстановки в рабочих помещениях.

Радиолюминесцентные методы (диапазон доз от 10^{-8} до 10^4 Гр) основаны на том, что образованные в люминофоре под действием ионизирующего излучения неравновесные носители заряда (электроны и дырки) локализуются на центрах захвата и удерживаются на них после прекращения облучения. При послед. возбуждении люминофора (ИК или УФ излучением, нагревом) наблюдается соотв. фото- или термолюминесценция, квантовый выход к-рой пропорциоиален поглощенной дозе. Радиофотолюминесцентный стеклянный детектор может состоять, напр., из 3,6% (по массе) Li, 0,8% B, 33,3% P, 4,6% Al и 53,5% O; активатор Ag (4,2%). Радиотермолюминесцентный детектор м. б. изготовлен из LiF, активированного Mn, или из CaF_2, активированного к.-л. РЗЭ. Достоинства радиолюминесцентных детекторов – высокая чувствительность при малых габаритах [квантовый выход люминесценции до $\sim 10^{13}$ квант/(г · Гр)], длительное хранение дозиметрич. информации (до 10^6 лет). Радиотермолюминесцентные дозиметры используют в индивидуальном дозиметрич. контроле.

К радиолюминесцентным относят и сцинтилляционные детекторы, хотя для получения информации о поглощенной дозе с их помощью не требуется дополнительного термического или др возбуждения Сцинтилляц детекторами служат, напр , NaI, активированный Tl, ZnS, активированный Ag, антрацен, стильбен Они используются в приборах, измеряющих мощность дозы, их чувствительность зависит от объема при объеме 1 $см^3$ верхний и нижний пределы мощностей дозы, регистрируемых детекторами, составляют 10^{-6} и 10^{10} Гр/с соответственно

Химическая дозиметрия (диапазон доз от 10^{-2} до 10^8 Гр) основана на количеств определении радиационно-хим выхода G – числа образовавшихся, распавшихся или к-л иным образом изменившихся молекул, атомов или ионов облученного в-ва при поглощении 100 эВ излучения Для известных зиачений G, плотности ρ и молярной коицентрации M продукта радиационно-хим. р-ции поглощенная доза $D_{погл} = 9{,}64\ 10^6\ M/G\rho$ Хим дозиметрами могут служить р-ры красителей в воде (напр , метиленового голубого) или в орг р-рителях (напр , кристаллического фиолетового в метилэтилкетоне), O_2, воздух, N_2O, CH_4, C_2H_6 и др газы, циклогексан, бензол и др орг жидкости, полимерные материалы, неорг стекла разл состава Часто в полимеры добавляют краситель и получают цветовые индикаторы дозы (ЦИД), напр диацетат целлюлозы с бордо-4С, целлофан с тиазиновым красным Широко распространенный дозиметр Фрикке представляет собой насыщенный воздухом водный р-р, содержащий $1\ 10^{-3}$ моль/л $FeSO_4$, 0,4 моль/л H_2SO_4, $1\ 10^{-3}$ моль/л NaCl Продукты радиолиза воды окисляют Fe^{2+} до Fe^{3+}, при этом $G = 15{,}6$ (для энергии γ-квантов $E_\gamma \geqslant 0{,}3$ МэВ) Пределы применимости дозиметра Фрикке от 10^{-1} до 10^4 Гр

Для измерения доз в диапазоне 10^4–10^6 Гр используют глюкозный дозиметр (20%-ный р-р глюкозы в воде) Доза определяется по изменению угла вращения φ плоскости поляризации $D_{погл} = K^{-1}\ln(\varphi_0/\varphi)$, где $K = 3{,}9\ 10^{-7}$ $Гр^{-1}$, φ_0 – угол вращения плоскости поляризации при $D_{погл} = 0$ К хим дозиметрам относится и широко используемый в индивидуальной Д прибор, принцип действия к-рого основан на том, что в нек-рых интервалах доз плотность почернения фотоматериала пропорциональна $D_{погл}$ Области пропорциональности зависят от параметров фотоматериала и конструкции прибора, предельные значения дозы для разл конструкций от 10^{-4} до 10^2 Гр

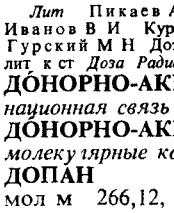
Преимущества хим дозиметров – радиац. подобие с облучаемым в вом, широкий диапазон использования, недостатки – высокие требования к чистоте используемых материалов и зависимость G от параметров излучения Так, в дозиметре Фрикке G зависит от энергии и вида излучения, напр , для средней энергии β-излучения, равной 5,7 кэВ, $G = 12{,}9$, а для пучка протонов с энергией 660 МэВ $G = 16{,}9$ На чувствительность этого дозиметра влияют также концентрация O_2 в воздухе, примеси, условия перемешивания р-ра и др

Лит Пикаев А К, Дозиметрия в радиационной химии, М , 1975, Иванов В И Курс дозиметрии 3 изд М 1978, Генералова В В, Гурский М Н Дозиметрия в радиационной технологии, М , 1981 См также лит к ст *Доза Радиационная защита* *В К Власов*

ДО́НОРНО-АКЦЕ́ПТОРНАЯ СВЯЗЬ, то же, что *координационная связь*

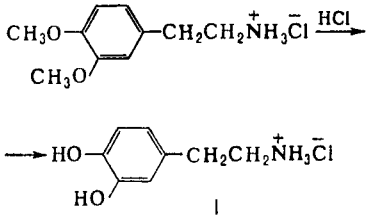
ДО́НОРНО-АКЦЕ́ПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ, то же, что *молекулярные комплексы*

ДОПАН (5-[*бис*-(2-хлорэтил)амино]-6-метилурацил), мол м 266,12, бесцв кристаллы горького вкуса, т пл 180–184 С, плохо раств в этаноле и ацетоие, практически не раств в воде, бензоле и диэтиловом эфире Получают из 6-метил-5-аминоурацила действием $(CH_2)_2O$ с послед обработкой продукта $POCl_3$ и гидролизом в кислой среде образовавшегося 2,4-дихлор-6-метил-5-ди(2-хлорэтил)аминопиримидина Допан – противоопухолевое ср во $ЛД_{50}$ 3 мг/кг (крысы)



Лит Лекарственные и диагностические средства, применяемые в онкологической практике под ред В А Чернова 3 изд М 1982 с 12–14 *В А Чернов*

ДОФАМИ́Н [гидрохлорид 2-(3,4-дигидроксифенил)этиламина, допамин, допмин, cardiosteril, ф-ла I], относится к катехоламинам, мол м 189,66, бесцв или с кремовым оттенком кристаллы, т пл 245–249 °С, хорошо раств в воде и этаноле, инактивируется на свету, при действии щелочей и окислителей Д – промежут продукт в биосинтезе норадреналина из тирозина Получают обработкой гидрохлорида гомовератриламина соляной к-той при 100–115 °С



I

Д – специфич нейромедиатор для дофаминовых рецепторов, в больших дозах стимулирует также α- и β-адренорецепторы и т обр увеличивает сердечный выброс, вызывая иебольшие изменения артериального давления, а также силу и частоту сердечных сокращений без увеличения общего периферич сопротивления В отличие от адреналина и норадреналина уменьшает сопротивление сосудов кишечника и почек, увеличивает почечный кровоток и диурез (см также *Адреномиметические средства* и *Катехоламины*)

Применяют Д как сердечно-сосудистое ср во

Лит «Кардиология» 1981 т 21, № 6, с 80 84 Машковский М Д, Лекарственные средства 9 изд М 1984 ч 1 с 304–307 Ooldberg L J «Pharmacological Reviews» v 24 № 1 1972, p 1 29 *Т К Трубицина*

ДРАГОЦЕ́ННЫЕ КА́МНИ СИНТЕТИ́ЧЕСКИЕ, искусственно полученные хим соед , используемые в ювелирном деле и технике Подразделяют на неск групп

1 Полные хим и структурные аналоги прир ювелирных камней *алмаз*, александрит (хризоберилл) $BeAl_2O_4$, изумруд аквамарин и воробьевит (морганит) $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, фенакит $Be_2[SiO_4]$, гидденит (сподумен) $LiAl[Si_2O_6]$, турмалин $NaMg_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3$ $[Si_6O_{18}]$, бирюза $CuAl_6[PO_4]_4$ $(OH)_8$ $5H_2O$, малахит $Cu_2[CO_3](OH)_2$, *флюорит* CaF_2, хризолит $(Mg, Fe)_2[SiO_4]$, *шпинель* $MgAl_2O_4$, ганит $ZnAl_2O_4$, циркон $Zr[SiO_4]$, разновидности кварца SiO_2 (см *Кремния диоксид*) – горный хрусталь (бесцв), дымчатый, аметист (фиолетовый), цитрин (желтый), благородный опал $SiO_2\ nH_2O$, а также разновидности корунда Al_2O_3 – рубин (розовый, красный), сапфир (синий, желтый, зеленый, фиолетовый и др), лейкосапфир (бесцв)

2 Не имеющие прир аналогов гадолиний-галлиевый гранат $Gd_3Ga_2(GaO_4)_3$, иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_2(AlO_4)_3$ и др гранаты из оксидов РЗЭ и Al ф-лы $M_3Al_5O_{12}$, где M – Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu (см *Гранаты синтетические*), двойной борат иттрия и алюминия $YAl_3(BO_3)_4$, двойные бораты РЗЭ и Ga ф лы $MGa_3(BO_3)_4$, где M — Nb, Sm, Ho, Er, Gd, карборунд SiC (см *Кремния карбид*), *лития ниобат* $LiNbO_3$, легированный оксид иттрия Y_2O_3, легированный оксид циркония (гафния) – фианит ZrO_2 (кубич модификация), титанаты Al, Ba, Ca, Sr, *лития танталат* $LiTaO_3$ и др

3 Имеющие прир неювелирные аналоги и применяемые как имитаторы драгоценных ювелирных камней гринокит CdS, касситерит SnO_2, кварц голубой SiO_2, нефелин $KNa_3[AlSiO_4]_4$, рутил TiO_2 и др

4 Искусственные материалы, напоминающие по виеш признакам прир ювелирные камни, но не соответствующие им по составу, структуре, св-вам имитаторы бирюзы, жада, коралла, лазурита, камень Слокума

Для получения Д к с используют все методы, разработанные для *монокристаллов выращивания* К ним относятся методы выращивания из расплавов стехиометрич

состава, из р-ров, *химическим осаждением из газовой фазы* и др. Так, рубин, сапфир, шпинель и др. получают по методу Вернейля; корунд – методом «плавающей зоны»; рубин, иттриево-алюминиевый гранат, вольфраматы, молибдаты и др. – по методам Чохральского или Наккена и Киропулоса; лейкосапфир и др. корунды – методами Бриджмена – Стокбаргера и Чалмерса или методом зонной плавки; фианит – методом гарниссажа; изумруд, аквамарин, цинкит, рутил и др. – раствор-расплавной кристаллизацией, выращиванием на затравках; аметист, изумруд, аквамарин – гидротермальным синтезом (см. *Гидротермальные процессы*); цинкит, муассанит (SiC) и др. – методом сублимации; берилл, александрит и др. – с использованием *химических транспортных реакций*; алмаз синтезируют при сверхвысоких давлениях.

Многие Д. к. с. используют в технике. Впервые синтетически были получены рубин в 1857 А. М. Годеном и изумруд в 1848 Ж. Эбельманом; пром. синтез начался с 1885. По методу Вернейля получают ок. 1 млрд. каратов корундов (сапфиров и рубинов). Производятся также шпинель, изумруд, кварц, аметист, опал, александрит, алмаз, коралл, камень Слокума и др. Произ-во синтетич. алмазов, используемых в основном в технике, в развитых капиталистич. странах составляет ок. 110 млн. каратов в год (1980-е гг.). Пром. синтез алмазов для ювелирного дела экономически нецелесообразен из-за их высокой стоимости.

Лит.: Балицкий В. С., Лисицына Е. Е., Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней, М., 1981; Элуэлл Д., Искусственные драгоценные камни, пер. с англ., М., 1981

Ю. П. Солодова.

ДРЕВЕСИ́НА (ксилема), ткань древесных и кустарниковых растений, придающая им мех. прочность и участвующая в их питании. Д. состоит из клеток (волокон, сосудов и др.) с одревеснев шими (пропитанными лигнином) оболочками и составляет осн. часть ствола, корней и ветвей растений. Между корой дерева и самой Д. находится слой живых клеток (камбий), при делении к-рых, с одной стороны, образуется кора, с другой – новый слой Д.

Табл. 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АБСОЛЮТНО СУХОЙ ДРЕВЕСИНЫ РАЗЛИЧНЫХ ДРЕВЕСНЫХ ПОРОД, %.

Компонент	Ель	Сосна обыкновенная	Пихта сибирская	Лиственница сибирская	Береза бородавчатая	Осина
Целлюлоза	46,10	44,10	41,20	35,70	35,38	41,77
Лигнин	28,07	24,68	29,87	24,61	19,74	21,81
Гексозаны (без целлюлозы)	12,65	15,24	11,30	15,33	4,92	3,61
Пентозаны (без уроновых к-т)	8,95	7,60	7,02	7,13	24,57	18,56
Уроновые к-ты	4,15	4,00	3,60	3,45	5,71	7,96
Зольность	0,27	0,17	0,53	0,22	0,14	0,26

Хим. состав Д. зависит от породы и возраста деревьев, от части дерева, а также от типа леса, в к-ром росли деревья, и др. Состав абсолютно сухой Д. (в %): 49–50 С, 43–44 О, ок. 6Н, 0,1–0,3 N, 0,1–1,0 минеральных в-в. Главные составные части Д. – *целлюлоза, лигнин* и *гемицеллюлозы*, состоящие из гексозанов и пентозанов (табл. 1).

В Д. содержатся, как правило, относительно небольшие кол-ва таннинов, др. экстрактивных в-в (в древесине дуба 0,7–3,3% смол и жиров, 3–11% таннинов), эфирных масел, красящих и азотсодержащих соед., минер. в-в (водорастворимые соли, в оси. карбонаты K и Na, – 10–25%, водонерастворимые соли – карбонаты, силикаты и фосфаты Ca, Mg и Fe – 75–90%) и др. В малых кол-вах присутствуют мн. хим. элементы, напр. Al, B, Mn, As.

Прир. Д. – гигроскопичный материал капиллярнопористой структуры, способный удерживать влагу в макропорах (в полости клеток – своб. влага) и микропорах (между фибриллами клеточной стенки – связанная, или гигроскопич., влага). Свежесрубленная Д. обычно содержит 60–100% влаги от массы сухой Д. Равновесная влажность для разл. древесных пород приблизительно одинакова и при 20 °С составляет ок. 30% от массы сухой Д. При удалении связанной влаги Д. уменьшается в размерах. Снижение размеров при удалении всей гигроскопич. влаги для Д. отечеств. пород равно в тангенциальном и радиальном направлениях соотв. 6–10 и 3–5%, вдоль волокон – 0,1–0,3%. Плотность Д. существенно зависит от ее породы и влажности, места отбора образцов из деревьев, условий произрастания. Так, плотность Д. деревьев умеренного климата составляет 0,3–0,9 г/см^3, тропич. деревьев – 0,05–1,4 г/см^3, древесинного в-ва разл. пород – ок. 1,55 г/см^3. Д. обладает низким относит. удлинением и высокой прочностью при растяжении, особенно вдоль волокон. Эта прочность в значительной степени зависит от влажности Д., и для образцов, напр., свежесрубленной сосны при содержании влаги в заболонной Д. 100–120%, в ядровой Д. 31–34% равна 50–110 МПа, а для образцов той же Д. при средней влажности ок. 10% – 70–150 МПа. Прочность при растяжении поздней Д. хвойных пород обычно в 3 раза больше, чем у ранней. Этот показатель в 2–3 раза больше прочности при сжатии вдоль волокон и приблизительно в 12 раз превышает прочность при скалывании вдоль волокон. Сопротивление изнашиванию повышается с увеличением твердости Д. и ее объемной массы, а уменьшается с возрастанием влажности. Износ торцевой пов-сти примерно на 60% больше, чем боковой.

Уд. теплоемкость приблизительно одинакова для всех древесных пород – для сухой Д. 1,7–1,9 кДж/(кг·К) при 0–100 °С. Д. – плохой проводник тепла и электричества, но хорошо проводит звук. Теплопроводность сухой Д. березы и сосны вдоль волокон равна соотв. 0,128 и 0,349 Вт/(м·К), уд. электрич. сопротивление для березы вдоль волокон при влажности 8% – $4{,}2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Скорость распространения звука вдоль волокон колеблется от 3050 до 5260 м/с (примерно в 10 раз выше, чем в воздухе, и в 2–3 раза выше, чем в воде), напр. для дуба и сосны соотв. 4175 и 5030 м/с. Скорость распространения звука поперек волокон в 3 раза меньше. Уд. теплота сгорания сухой Д. всех пород 19,6–21,4 МДж/кг.

Доля СССР в общем запасе древесины составляет 24%, а в ее мировом приросте – 28% (табл. 2). Д. широко применяют как строит. конструкционный, а также поделочный материал. Значительную часть Д. (в нек-рых странах до 30%) используют как топливо. Благодаря тому что запасы Д. велики и постоянно возобновляются, интерес к ней как источнику энергии сильно возрос. Разрабатываются способы ожижения и газификации Д. с получением соотв. жидкого топлива и топливного газа и через СО – метанола и др. Д. – сырье при изготовлении древесных пластиков, дре-

Табл. 2. ДРЕВЕСНЫЕ РЕСУРСЫ МИРА

Показатель	Всего в мире (1980)	СССР (1983)	Европа (без СССР, 1980)	Сев. Америка (1980)	Латинская Америка (1980)	Африка (1980)	Азия (без СССР, 1976)	Австралия и Океания (1976)
Запас, млрд. м^3	356,7	85,9	14,9	41,7	102,9	50,2	54,4	6,7
хвойных лесов	116,94	66,7	10,0	29,6	2	0,1	8,04	0,5
лиственных лесов	239,76	19,2	4,9	12,1	100,9	50,1	46,36	6,2
Прирост общий, млн. м^3/год	3217	906	460	851	230	100	630	40
обеспеченность, м^3/чел	0,72	3,4	0,95	3,4	0,63	0,21	0,25	1,7
Заготовка, млн. м^3 (1980)	3020,3	356	334,3	48,36	362,4	433,9	1017,1	33

весностружечных и древесноволокнистых плит. На хим. переработке Д. основаны мн. лесохим. произ-ва (пиролиз и гидролиз растит. материалов, произ-во целлюлозы, канифоли, скипидара, дубильных в-в и т. п.). Применение Д. в качестве хим. сырья непрерывно увеличивается.

Лит Никитин Н И, Химия древесины и целлюлозы, М Л, 1962, Перелыгин Л М, Древесиноведение, 3 изд, М, 1963, Справочное руководство по древесине, пер с англ, М, 1979 Химия древесины, пер с фин, М, 1982, Лесная энциклопедия, т 1 2 М 1985-86, Фенгел Д, Вегеиер Г, Древесина. Химия, ультраструктура, реакции, пер с англ., М., 1988.

ДРЕВЕСИ́НА СЛОЙСТАЯ КЛЕЁНАЯ, состоит из склеенных между собой листов лущеного шпона (иногда в комбинации с др. материалами). К Д. с. к. относят фанеру, фанерные и столярные плиты (эти материалы широко используют в произ-ве мебели, тары, в стр-ве, судо-,вагоно-, автомобилестроении и др.), а также *древесные слоистые пластики*. Для изготовления Д. с. к. применяют гл. обр. древесину листв. пород, в частности березу. Связующие – феноло- или мочевино-формальд. смолы.

Фанеру склеивают из трех или большего числа листов шпона; расположение волокон древесины в двух смежных слоях взаимно перпендикулярное. Осн. стадии технол. процесса: 1) подготовка древесины – раскрой, гидро- и термообработка, получение шпона на лущильных станках, его сушка в паровых (до 140 °С) или газовых (до 350 °С) сушилках, сортировка, удаление дефектных мест и их заделка, склеивание кусков шпона в листы заданного формата; 2) нанесение на лист жидкого связующего (105–145 г на 1 м^2 шпоиа) на т. наз. клеенаносящем станке и сборка пакета или прокладка между листами клеевой пленки (бумаги, пропитанной смолой); 3) подпрессовка стопы пакетов в прессе без подогрева и склеивание листов шпона в многоэтажном прессе при 110–150 °С и 1,8–2,2 МПа (в нек-рых случаях – при более низких т-ре или давлении в зависимости от типа связующего и конструкции прессовой установки); 4) охлаждение материала, обрезка кромок и шлифование. Толщина фанеры 1,5–18 мм, формат 1525 × 1525 или 1220 × 2440 мм. Пов-сть фанеры м. б. облицована строганым шпоном, текстурной бумагой, тонкими листами алюминия или др.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ФАНЕРЫ И ФАНЕРНЫХ ПЛИТ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ИЗ ЛИСТОВ БЕРЕЗОВОГО ШПОНА

Показатель	Фанера		Фанерные плиты
	обычная	бакелизированная	
Толщина, мм	4	16	20
Плотн, кг м^3	696	1190	749
Водопоглощение за 24 ч, %	24–32	0,92	
Предел прочности МПа			
при растяжении вдоль волокон наружных слоев	101,1	113,4	104,0
поперек волокон наружных слоев	65,9	120,0	94,4
при статич изгибе поперек волокон наружных слоев		112,0	85,7

Бакелизированная фанера – более плотный и прочный материал, чем обычная (см. табл.). Изготовляют ее из березового шпона, предварительно пропитанного или покрытого феноло-формальд. смолой (чаще всего спирторастворимой), высушенного (при 80–90 °С) и выдержанного затем в помещении в течение 24 ч. Прессование пакета из листов шпона осуществляют при 145–150 °С и 3,5–4,5 МПа с послед. охлаждением.

В фанерных плитах, в отличие от фанеры, волокна древесины во всех слоях, кроме центрального, м. б. направлены параллельно друг другу, их направление может изменяться в каждом шестом слое и др. Толщина плит 8–78 мм, длина 1220–2200 мм, ширина 1220–1525 мм.

Столярные плиты – листовой материал (обычно толщиной 16–30 мм), оба наружных слоя к-рого изготовлены из листов шпона, а средний образован вырезанными из шпона рейками или полосками.

Историч. справка. Фанера известна много веков; в России ее начали изготовлять с кон. 19 в. Рост произ-ва (в млн.м^3/год): в 1950 в мире – 6,02, в СССР – 0,7; в 1980 в мире – 40,3, в СССР – 2,0.

Лит Кирюлов А Н., Карасев Е И, Технология фанерного производства, М, 1974, Куликов В А, Производство фанеры, М, 1976

Е.Д Мерсов

ДРЕВЕ́СНАЯ СМОЛА́, сложная смесь орг. соединений (мол. м. 60–8000), образующаяся при пиролизе древесины. Различают отстойные Д. с. (выделяются при расслаивании жидкого пиролизата), р-римые (находятся в водном слое пиролизата в растворенном состоянии), экстракционные (извлекаются орг. р-рителями из водного слоя пиролизата). По способу термич. переработки древесины Д. с. подразделяют на пиролизные (получают обычно в ретортах), газогенераторные и топочные (получают в энергохимич. установках – топках-генераторах); по породе перерабатываемой древесины – на хвойные, лиственные, смешанные, а также из коры.

Отстойные смолы – вязкие темно-коричневые жидкости, содержащие 45–65% фенолов, высших жирных к-т и высокомол. фенолокислот, 10–15% летучих жирных к-т (от C_2 до C_7) и 25–30% нейтральных в-в. При перегонке смол образуется 30–60% древесносмоляных масел, осн. масса к-рых выкипает при 180–330 °С (содержат 50–60% фенолов, 20–30% нейтральных в-в и 5–15% к-т); нелетучий остаток (30–50%) – *пек древесный*. Среди фенолов масел – 10–15% одноатомных, 20–40% двухатомных (пирокатехина, гваякола и их алкилпроизводных) и 20–45% производных трехатомных фенолов (преим. неполных метиловых эфиров пирогаллола и его гомологов). В смолах из древесины хвойных пород содержится меньше производных трехатомных фенолов и значительно больше производных двухатомных фенолов, чем в смолах из древесины листв. пород. Нейтральные в-ва состоят из циклич. альдегидов, кетонов и спиртов, полиых эфиров фенолов, углеводородов. Среди к-т – уксусная, пропионовая, масляная, изовалериановая, капроновая, энантовая, пальмитиновая и др. Пек содержит 60–80% высокомол. фенолокислот, а также продукты конденсации фенолов с альдегидами.

Растворимые смолы содержат, считая на безводное в-во, 25–30% углеводов (левоглюкозан и др. ангидриды гексоз), до 30% лактонов гидроксикислот, 10–20% летучих к-т, 15–25% фенолов и их производных и др. По элементному составу характеризуются низким содержанием С (ок. 55% против 75% для отстойных смол) и высоким содержанием О (38% против 18%). В экстракционных смолах содержится не менее 30% фенолов.

Д. с. применяют как мягчители при регенерации резины и как связующие для активных углей. Продукт омыления Д. с. щелочью – воздухововлекающая и пластифицирующая добавка при приготовлении цементиых р-ров.

Для выделения фракций смоляных масел с разл. т-рами кипения смолы разгоняют. При периодич. разгонке в вакууме с одноврем. подачей острого перегретого пара получают 6–12% креозотового масла и 20–30% древесносмоляного ингибитора. При непрерывном процессе в трубчатых печах выход ингибитора увеличивается почти в 2 раза.

Древесносмоляное креозотовое масло (фракция 180–260 °С) используют для антисептич. пропитки древесины, антисептич. обработки юфтевых кож на кожевенных заводах взамен токсичного дифенилоксида, для изготовления древесносмоляного фенольного креолина (смесь смоляных масел с эмульгатором – канифольным мылом), применяемого в виде водной эмульсии для лечения овец и лошадей от чесотки, а также для дезинфекции.

Древесносмоляной ингибитор (фракция 240 310 °С) по эффективности и р-римости в углеводородах близок к лучшим ингибиторам автоокисления и полимеризации. Действующее начало – гл. обр. диметиловые эфиры алкилпирогаллолов и производные пирокатехина. Ингибитор используют для предотвращения термополимеризации диолефиов при их ректификации, стабилизации бутадиена,

изопрена и др. мономеров СК, в качестве антиокислителя бензина (предупреждение нагарообразования в цилиндрах двигателей), топлив и масел, для предотвращения коксообразования при термич. переработке нефтехим. сырья и т п.

Р-римую смолу перерабатывают в виде водного р-ра (кислой воды), содержащего 10–30% орг. в-в. Р-р упаривают до плотн. 1,27–1,30 г/см^3 и получают литейный крепитель необесфеноленный, к-рый для повышения качества обрабатывают при нагр. известковым молоком и р-ром щелочи. Упариванием кислой воды, из к-рой предварительно извлечены фенолы, получают литейный крепитель обесфеноленный. Крепители применяют в качестве связующего при изготовлении форм и стержней для чугунного и стального литья, а также как компоненты для улучшения технол. св-в литейных смесей. При упарке р-римой смолы с одноврем. окислением ее воздухом получают Д с. холодного отверждения, к-рую в сочетании с отвердителями используют как связующее холоднотвердеющих стержневых смесей литейного произ-ва.

На основе фенольной части р-римой (экстракционной) смолы синтезируют полифенольный лесохим. понизитель вязкости (ПФЛХ). Для этого смолу конденсируют с формальдегидом в кислой среде при 80 °С. Образовавшуюся новолачную смолу промывают горячей водой для отделения нейтральных в-в, растворяют в 42%-ном р-ре NaOH и обрабатывают оксиметансульфонатом Na. Получаемый щелочной р-р упаривают до влажности не более 7%, охлаждают и дробят в крошку. ПФЛХ легко растворяется в воде и щелочных р-рах. Использование его при бурении нефтяных и газовых скважин обеспечивает улучшение св-в глинистых промывочных р-ров, повышение скорости проходки скважин Жидкий ПФЛХ применяют также в литейном произ-ве как добавку в глинисто-угольную суспензию, что значительно улучшает св-ва формовочных смесей и качество отливок, сокращает трудоемкость очистных операций. В керамич. пром-сти добавка небольших кол-в ПФЛХ к сухому каолину может способствовать повышению текучести шликеров и улучшению качества фарфоро-фаянсовых изделий.

Кислую воду, получаемую при термич. разложении в топках-генераторах отработанной щепы канифольно-экстракционных заводов с добавкой дровяной щепы, перегоняют. Из дистиллята, а также из упаренного остатка приготовляют коптильные препараты, к-рые используют для копчения мясных и рыбных продуктов. Тот же остаток применяют как связующее в литейном произ-ве.

Лит Уваров И П, Гордон Л В, Древесные смолы, М, 1962, Киприанов А И, Процесс разгонки древесной смолы в трубчатых печах, М, 1970, Древесносмоляной и другие ингибиторы цепных процессов, М, 1978, Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд, М, 1988

Ю М Гольдшмидт

ДРЕВЕ́СНЫЕ ПЛИ́ТЫ. Распространены древесноволокнистые, древесностружечные и цементностружечные. Плиты двух первых видов широко используют в произ-ве мебели, тары, а также в стр-ве. Осн. область применения огне- и биостойких цементностружечных плит – малоэтажное домостроение.

Древесноволокнистые плиты м. б. мягкими, полутвердыми, твердыми и сверхтвердыми (табл. 1). Изготовляют их в осн мокрым или сухим способом. При получении твердых и полутвердых плит первым способом древесную щепу размалывают на волокна, волокнистую массу разбавляют водой и вводят в нее след. компоненты: связующее феноло-формальд. смолу или альбуминовый клей (0,3–1,4% сухого связующего от массы сухого волокна; при использовании хорошего хвойного сырья связующее не требуется); гидрофобизирующую добавку, напр парафин (ок 1%), $Al_2(SO_4)_3$ или H_2SO_4 (до 1%) вызывающие осаждение добавки на волокнах Из полученной волокнистой массы на сетке отливной машины формируется ковер, к-рый разрезают на полотна; последние прессуют в многоэтажном прессе при 190–220 °С и давлении до 5,5 МПа. Полученные плиты термообрабатывают в камере при 165 °С, в др. камере или на машине увлажняют до равновесной влажности 6–8%, после чего обрезают в соответствии с заданным форматом.

Табл 1 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Виды плит	Толщина*, мм		Плотн, кг/м^3		$\sigma_{изг}$, МПа	
	Мокрый способ	Сухой способ	Мокрый способ	Сухой способ	Мокрый способ	Сухой способ
Мягкие	8-25	—	50–350	—	0,4 2,0	-
Полутвердые (средней плотности)	6–12	6–12	400–800	600–800	>10	>22
Твердые	2,5-6,0	5–10	>850	>800	35–40	30-45
Сверхтвердые	2,5–6,0	5–10	>950	>950	>50	>50

* Длина изготовляемых плит до 6100 мм (иногда и более), ширина 1200–2140 мм.

Сверхтвердые плиты получают пропиткой прессованного материала талловым маслом, содержащим сиккатив, и послед. термообработкой при 150 °С для полимеризации масла. В произ-ве мягких плит (их получают только мокрым способом) прессование и следующие за ним операции исключаются. Вместо этого полотно из древесноволокнистой массы сушат в камере, а затем разрезают.

При изготовлении плит сухим способом древесноволокнистую массу с введенными в нее гидрофобизирующей добавкой (до 1%) и феноло-формальд. смолой (2–8% в зависимости от толщины ковра) высушивают и подают в воздушном потоке на сетку вакуум-формирующей машины, где образуется ковер, к-рый разрезают иа полотна. Плиты, полученные в многоэтажном прессе при 200–240 °С и 5,5–7 МПа, выдерживают в камере кондиционирования при т-ре до 75 °С и относит. влажности воздуха до 95%, а затем разрезают.

Тонкие (2,5–6,0 мм) плиты по сухому способу получают также при непрерывном прессовании в каландровом прессе; связующее – мочевино-формальд. смола.

Для древесностружечных плит (табл. 2) используют специально подготовленную стружку. Связующее – обычно мочевино-формальд. смола, реже – феноло-формальдегидная (8,5–15% смолы от массы сухой стружки).

Табл 2 – ХАРАКТЕРИСТИКИ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ И ЦЕМЕНТНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

Показатель	Древесностружечные плиты	Цемеитностружечные плиты
Размеры, мм		
толщина	10–25	8–40
длина . .	до 5500*	3200-5000
ширина	до 2440	1200–1250
Плотн, кг/м^3	550–850	1250–1350
$\sigma_{изг}$, МПа	13–32	9–15

* Иногда и более

Плиты м. б. одно- и многослойными (чаще всего трехслойными), для наружного слоя применяют более мелкую и высококачеств. стружку. Плиты изготовляют преим. т. наз. плоским прессованием, включающим. сушку и сортировку стружки, ее смешивание со связующим в смесителе; получение ковра на формирующей машине; разрезку и подпрессовку ковра на леиточно-валковом или плитном прессе; прессование плит в одно- или многоэтажном прессе при 160–180 °С и давлении до 3 МПа; после пресса – охлаждение плит, их раскрой и, при необходимости, шлифование.

При изготовлении цементностружечных плит (см. табл. 2) в качестве вяжущего применяют гл. обр. портландцемент. В стружку перед ее смешиванием с цементом вводят хим. добавки, напр. жидкое стекло с $Al_2(SO_4)_3$. На произ-во 1 м^3 плит расходуется (в кг): сухой стружки 280–300, цемента 770–900, добавок 40–100. Ковер из це-

ментностружечной смеси формируется на металлич. поддонах, к-рые укладывают в пакет. Послед. операции: прессование пакета при 2,5–3 МПа с выдержкой под давлением; выдерживание плит в камере твердения при 60–80 °С; разборка пакета и укладка плит в штабель для их окончат. твердения (14–18 сут при т-ре не ниже 16 °С); заключит. термообработка при 70–110 °С до остаточной влажности материала 6–12%; форматная обрезка. За рубежом такие плиты выпускаются под названиями дуризол и дурипанель. На основе древесных частиц и вяжущих материалов изготовляют также арболит (из щепы и цемента), фибролитовые теплоизоляц. плиты со спец. ленточной стружкой и др.

Историч. справка. Произ-во древесиоволокнистых плит мокрым способом появилось в сер. 19 в., а в пром. масштабах – в 1926 в США и в 1929 в СССР. Сухой способ начал развиваться в США с 1950, в СССР в 70-е гг. 20 в. Рост произ-ва (в млн. т/год): в 1950 в мире – 4,12, в СССР – 0,04; в 1980 в мире – 16,5, в СССР – 3,0.

Изобретение древесностружечных плит отиосят к кон. 19 в.; пром. произ-во их началось в 1938–41 (Чехословакия, Германия, США). В СССР первая установка пущена в 1956. Рост произ-ва (в млн.т/год): в 1950 в мире 0,02; в 1980 в мире – 40,3, в СССР – 4,7.

Цементностружечные плиты появились в 60-е гг. в США; освоение пром. произ-ва относят к 70-м гг. 20 в., в СССР – к 80-м гг.

Лит. Ребрин С. П., Мерсов Е. Д., Евдокимов В. Г., Технология древесно-волокнистых плит, 2 изд., М., 1982; Хасдаи С М., Разумовский В Г., Бухаркин В. И., Производство и применение цементно-стружечных плит, М., 1982; Шварцман Г М., Щедро Д. А., Производство древесностружечных плит, 4 изд., М., 1987 *Е. Д. Мерсов.*

ДРЕВЕ́СНЫЕ ПРЕССО́ВОЧНЫЕ МА́ССЫ, смеси измельченного шпона (крошки), стружки или опилок с синтетич. связующим, предназначенные для изготовления изделий горячим прессованием. Д. п. м. получают смешением компонентов в спец. аппаратах с послед. подсушкой при 80–105 °С. Содержание связующего (преим. феноло-формальд. смолы) составляет обычно 20–40% от массы сухой древесины. Композиция может содержать добавки (напр., графит), придающие ей спец. св-ва. Показатели качества Д. п. м., определяемые на стандартных прессованных образцах (бруски, диски), приведены ниже:

Содержание влаги и летучих в-в, % по массе	6 11
Плотн., кг/м^3	1220 1380
Водопоглощение за 24 ч, мг	200 480
Предел прочности, МПа	
при изгибе	44 118
при сжатии	49 108
Ударная вязкость, кДж/м^2	4 13

Изделия из Д. п. м. (втулки, вкладыши, фланцы, шкивы и др.) изготовляют в пресс-формах при 140-170 °С и 40–60 МПа (в случае прессования деталей сложной конфигурации – до 100 МПа). Эти изделия благодаря их достаточно высокой водостойкости, хорошим прочностным и антифрикционным св-вам широко применяют вместо деталей из черных и цветных металлов в разл. отраслях пром-сти, особенно в машиностроении.

При изготовлении мебели (табуреты, столы, иожки шкафов), тары, оконных фрамут расширяется применение т. наз. древесно-клеевых композиций, содержащих 6–15% связующего (чаще всего мочевино-формальд. смолы). Изделия из Д. п. м. прессуют при 120–180 °С и 2–20 МПа. Одновременно с прессованием м. б. осуществлена защитно-декоративная отделка изделий – нанесение слоя декоративной стружки, облицовка пов-сти тонкими листовыми материалами (напр., полимерными пленками, металлич. фольгой, текстурной бумагой, строганым шпоиом) и др. Изделия характеризуются достаточно высокими показателями качества; напр., формованные детали ящиков имеют плотн. 1000 1100 кг/м^3, $\sigma_{изг} > 40$ МПа, ударную вязкость > 10 кДж/м^2, разбухание в воде за 24 ч по толщине меиее 15%.

Историч. справка. Впервые Д. п. м. (пресспорошок) была запатентована в 1909 Л. Бакеландом. В 30-е гг. 20 в. были получены материалы из прессКрошки. Объем произва по ведущим странам (США, СССР, ФРГ, Япония): в 1960 216 тыс. т/год, в 1973–410 тыс. т/год.

Лит. Вигдорович А. И., Сагалаев Г В., Применение древпластов в машиностроении, М., 1977; Дороиин Ю Г., Мирошниченко С Н., Шулепов И А., Древесные прессмассы, М., 1980; Гарасевич Г И., Семеиовский А. А., Формованные изделия из древесио-клеевой композиции, 2 изд., М., 1982. *Е Д Мерсов*

ДРЕВЕ́СНЫЕ СЛОЙСТЫЕ ПЛА́СТИКИ, изготовляют прессованием (145 °С, 12,5–20 МПа, с послед. снижением т-ры и давления) пакета из листов лущеного березового шпона. Предварительно сухой, выдержанный, отсортированный шпон пропитывают спирторастворимой феноло-формальд. смолой в ванне, спец. агрегате или на клееиаиосящем станке (при получении иек-рых видов Д. с. п. на шпон дополнительно наносят масло) и сушат при 65 90°С. Сборку пакетов ведут с заданным (от марки пластика) расположением волокон шпона в смежных слоях (параллельное, взаимноперпендикулярное, со смещением на 45° и др.). Кромки пластика обрезают и покрывают смолой. Длина Д. с. п. 700–3600 мм, ширина 500 1500 мм (пластики м. б. цельными или составными; последние склеены в длину из неск. листов шпона, уложенных внахлестку или встык); по толщине Д. с. п. делят на листы и плиты (см. табл.).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДРЕВЕСНЫХ СЛОИСТЫХ ПЛАСТИКОВ

Показатель	Листы	Плиты
Толщина, мм	1 12	15 60
Водопоглощение за 24 ч, %	5 15	1 3
Предел прочности, МПа		
при растяжении		
вдоль волокон	137 157	108 265
поперек волокои	108 132	
под углом 45° к направлению волокон	69 78	
при изгибе вдоль волокон		82 294
при сжатии вдоль волокои		98 176
при скалывании по клеевому слою		3,9 8,8

Д. с. п. – конструкционные, электроизоляционные, антифрикциоиные материалы, используемые в машино- и судостроении, авиационной, электротехн., легкой и др. отраслях пром-сти. Изделия из них (иапр., подшипники, зубчатые колеса, втулки, вкладыши) изготовляют мех. обработкой.

Начало произ-ва Д. с. п. относят к 30-м гг. 20 в. Объемы произ-ва невелики.

Лит. Шейдии И. А., Пюдик П. Э., Технология производства древесных пластиков и их применение, М., 1971, Баженов В. А., Карасев Е. И., Мерсов Е. Д., Технология и оборудование производства древесных плит и пластиков, М., 1980; Дороиин Ю Г., Шулепов И. А., Направления развития производства древесных слоистых пластиков, М., 1983, (ВНИПИЭИлеспром, в 9). *Е. Д Мерсов.*

ДРЕВЕ́СНЫЙ У́ГОЛЬ, макропористый высокоуглеродистый продукт, получаемый *пиролизом древесины* без доступа воздуха. Структура и св-ва угля определяются т-рой пиролиза. Пром. Д. у., получаемый при конечной т-ре 450 550 °С, аморфный высокомол. продукт, включающий алифатич. и ароматич. структуры; состав: 80–92% С, 4,0–4,8% Н, 5–15% О. Д. у. содержит также 1 3% минер. примесей, гл. обр. карбонатов и оксидов K, Na, Ca, Mg, Si, Al, Fe. Кажущаяся плотность елового угля составляет 0,26, осинового 0,29, соснового – 0,30, березового 0,38 г/см^3; истинная плотность Д. у. 1,43 г/см^3; пористость 75–80%; уд. теплоемкость 0,69 и 1,21 кДж/(кг·К) соотв. при 24 и 560 °С; теплопроводность 0,058 Вт/(м·К), теплота сгорания 31 500 34 000 кДж/кг, уд. электрич. сопротивление $0{,}8 \cdot 10^8$ $0{,}5 \cdot 10^2$ Ом·см.

Д. у. обладает парамагнитными св-вами, обусловленными присутствием стабилизир. макрорадикалов (парамагнитных центров ПМЦ) – высокореакционноспособных концевых радикалов $R_к^{\cdot}$ и менее реакционноспособных срединных радикалов $R_{ср}^{\cdot}$, макс. концентрации к-рых достигаются соотв. при 550 и 325 °С.

При термообработке Д у (400–900 °С) без доступа воздуха в результате р-ций $R_к + RH \rightarrow R_кH + R^{\cdot}_{ср}$, $R^{\cdot}_{ср} \rightarrow R_к + CO + CO_2 + H_2 + C_mH_n$ и $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R–R$ происходит уплотнение его структуры, сопровождаемое убылью массы (до 18%) и выделением смеси газов, содержащей (в % по объему) от 12,7 до 0,7 CO, от 8,5 до 4,5 CO_2, от 36,5 до 67,5 H_2, от 45,0 до 24,0 углеводородов (преим CH_4) Снижаются доля алифатич структур, водорода (до 1,5%), кислорода (до 4,5%), концентрация ПМЦ (до 1,7 10^{18} спин/г), уд электрич сопротивление (до 0,5 Ом см) Повышаются доля ароматич структур и углерода (до 95%), степень кристалличности, истинная плотность (до 1,97 г/см^3)

Присутствие макрорадикалов обусловливает высокую реакц способность Д у по отношению к кислороду Так, свежеприготовл Д у при 30–90 °С за 1 ч хемосорбирует из воздуха 0,5–2% (от массы угля) кислорода, одновременно из угля выделяются низкомол продукты, гл обр вода (0,3–1,5%)

На воздухе развивается цепной разветвл процесс автоокисления Д у $R^{\cdot}_к + O_2 \rightarrow R_кOO^{\cdot}$, $R_кOO^{\cdot} + RH \rightarrow R_кOOH + R^{\cdot}_{ср}$, $R^{\cdot}_{ср} + O_2 \rightarrow R_{ср}OO^{\cdot}$, $R_{ср}OO^{\cdot} + RH \rightarrow R_{ср}OOH + R^{\cdot}_{ср}$, $R_{ср}OOH + RH \rightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O$ и $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R–R$ В результате может произойти самовозгорание Д у, если к-л из параметров процесса (концентрация ПМЦ, т-ра, концентрация O_2 и геом размеры массы угля) превысит нек-рую критич величину Чтобы избежать этого, Д у стабилизируют, выдерживая слой угля высотой не более 60 мм при 50–80 °С не менее 10 мин, т е в условиях, когда ни один из параметров не превышает критич величину

Д у получают пиролизом древесины в стальных вертикальных непрерывно действующих ретортах производительностью 100–2200 кг/ч, а также в разл печах Выход Д у в пересчете на нелетучий углерод составляет 21–25% от безводной древесины

В СССР Д у получают из древесины твердолиств пород, березы или из смеси древесины твердолиств и мягколиств пород Он должен содержать не более 3% золы, не более 6% влаги, не более 7% частиц размером менее 12 мм Массовая доля нелетучего углерода в Д у должна составлять 77–90% Перспективно получение Д у из измельченной древесины с катализатором, ускоряющим процесс в неск раз и повышающим выход угля на 30–40%

Широко применяется крупнокусковый (более 12 мм) Д у из твердолиств пород древесины, имеющий наиб высокую мех прочность Он используется в качестве сырья для получения активного угля, CS_2, окисленного Д у, карбюризатора, в качестве восстановителя в произ-ве кристаллич Si, черных и цветных металлов, проволоки и др Мелкий Д у может служить подкормкой животным, его используют также для получения бытового топлива – древесноугольных брикетов

Окисленный Д.у (Д о у) получают окислением Д у воздухом в условиях, когда ни один из параметров окисления не превышает критич величину На пов-сти Д о у (углеродного ионообменника) содержатся функц группы карбоксильные, гидроксильные, карбонильные, хинонные, пероксидные и др Статич ионообменная емкость по NaOH составляет 1,0–8,0 м^2 экв/г Д о у содержит значительно больше кислорода (18–40%), чем Д у, но меньше углерода (55–75%) и водорода (1,5–4,0%) Зольность его такая же, как у Д у (до 3%), но после обеззоливания минер. к той она не превышает 0,4% Кажущаяся плотность Д о у 0 45–0,52 г/см^3, истинная – 1,5–1,9 г/см^3, пористость 75–80%, уд электрич сопротивление 2,1 10^8–1,5 × × 10^{11} Ом см В зависимости от характера поверхиостных функц групп, их количеств соотношения и формы (водородноии или катионзамещенной) Д о у проявляет комплексообразующие, ионообменные, электронообменные или каталитич св ва В сравнении с селективными ионообменными смолами они обладают рядом преимуществ термостойки (до 300 °С), исключительно радиационно- и химстоики (не растворяются не набухают и не слипаются во всех средах, в т ч в щелочах) нетоксичны

Д о у используют для получения особо чистых в-в, напр при глубокой очистке реактивов от примесей катионов переходных металлов, щел-зем металлов, как катализатор переэтерификации в произ-ве жиров, инверсии сахаров и др

Древесноугольный карбюризатор – твердый гранулированный продукт, состоящий гл обр из дробленого Д у, карбонатов щелочных (в осн K и Na) или щел-зем (гл обр Ba и Ca) металлов (10-20%) Его используют для цементации стальных изделий путем насыщения поверхностного слоя стали углеродом Введение в карбюризатор разл добавок, напр наводороженного железа, мочевины, повышает скорость цементации в 2 раза Для удержания добавок на частицах угля часто используют связующее (крахмал, поливинилацетатную эмульсию, мазут, мелассу и др).

Мировое произ-во Д у более 5 млн т/год, в т ч в СССР ок 200 тыс т/год (1986)

Лит Завьялов А Н Калугин Е Н, «Химия древесины» 1978, №4, с 88–92 Древесный уголь Получение, основные свойства и области применения древесного угля, М, 1979, Тарковская И А, Окисленный уголь, К, 1981

А Н Завьялов

ДРОБЛЕ́НИЕ, см *Измельчение*

ДРОЖЖИ КОРМОВЫЕ, сухая биомасса дрожжей, специально выращиваемая на корм для всех видов с-х животных, птиц, пушных зверей и рыб Д к на основе нерастит сырья наз белково-витаминными концентратами из нормальных парафинов нефти – паприн, из прир газа – гаприн и т д Для получения Д к используют дрожжи групп Candida, Saccharomyces, Hansenula, Torulopsis и др, они представляют собой одноклеточные микроорганизмы (грибы), способные развиваться в питат среде, к-рая содержит источники углеводного и минерального (N, P, K, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn и т д) питания, а также растворенный кислород

Сырьем для питат сред служат углеводороды нефти (очищенные жидкие парафины, в осн C_{10}–C_{20}), низшие спирты (этанол и метанол), гидролизаты древесных (опилки, стружка, щепа) и с-х (солома, шелуха семян, кукурузная кочерыжка и т п) отходов, сульфитные щелока целлюлозно-бумажного произ-ва, послеспиртовые барды гидролизно- и сульфитно-спиртовых произ-в, содержащие сахара (глюкозу, лактозу, галактозу, ксилозу, арабинозу), а также химикаты и воду Выход сухих Д к составляет (в % от массы сырья) 90–100 из парафинов, 60–70 из этанола, 40–45 из сахаров, 30–40 из метанола

В процессе роста биомассы в дрожжевой клетке происходит ферментативный синтез белка, липидов, углеводов, витаминов Состав товарных Д к определяется видом сырья, используемого для приготовления питат сред (см табл)

СОСТАВ ТОВАРНЫХ КОРМОВЫХ ДРОЖЖЕЙ

Содержание компонента %	Сырье		
	углеводное	углеводородное	низшие спирты
Аминокислоты	36 40	42 46	40 44
Нуклеиновые к ты	5–8	5 8	4–7
Липиды	1–3	10 15	2 5
Углеводы	15–20	10–15	15–20
Витамины группы В	0 3–0,7	0 2–0 5	0 3 0 6
Провитамин витамина D (эргостерин)	0 3–0,7	0 2–0,5	0,2–0 5
Минер в ва	6–10	6–10	6–10
Вода	6–10	6–10	6 10

Хим состав сухих Д к (в %) 45,6 белков, 35,2 безазотистых экстрактивных в-в, 9,7 воды, 1,5 жиров, 0,2 целлюлозы, 7,8 золы В 100 кг Д к содержится 40–50 кг перевариваемого белка, в состав к-рого входят все незаменимые аминокислоты, в т ч (в расчете на белок) 5–8% лизина, 5–8% лейцина, 4–7% валина, 3–6% изолейцина, 0,6–1,0% триптофана По биол ценности Д к не уступают таким белково-витаминным концентратам, как рыбная мука

и соевый шрот, а по содержанию витаминов группы В превосходят их. При введении в кормовые рационы 3–7% Д. к. (от массы корма) ускоряется рост, повышаются привесы животных, а также выживаемость молодняка. Применение 1 т Д. к. позволяет дополнительно получить 0,5–0,8 т свинины, 1,5–2,0 т мяса птицы или 25–30 тыс. штук яиц, заменить до 8 т цельного молока при выкармливании телят.

В пром-сти Д. к. получают в спец. массообменных аппаратах (ферментерах), куда непрерывно подают предварительно подготовленные питат. среду (1–3%-ную эмульсию парафинов либо 1–5%-ный р-р сахара или спирта) и засевную культуру дрожжей. Выращивание Д. к. проводят, непрерывно продувая воздух (источник кислорода), при 32–38 °С, pH 3,5–4.5 и при перемешивании биомассы. Т-ра регулируется подачей охлаждающей воды в теплообменные устр-ва ферментера, pH – добавкой в биомассу аммиачной воды (аммиачный азот – осн. источник азотного питания Д к)

Полученную 1–3%-ную суспензию абсолютно сухих дрожжей (АСД), а также остаточные компоненты углеводного и минер. питания выводят из ферментера непрерывно. Затем путем двухступенчатой сепарации или флотации с послед сепарацией суспензию концентрируют до содержания АСД 10–12%, обрабатывают при 90–100 °С (для инактивации живых дрожжевых клеток), упаривают до концентрации АСД 16–20%, высушивают и полученный порошок упаковывают. Сточные воды после очистки частично возвращают на приготовление питат. среды. Произ-во сухих Д к. в СССР составляет более 1 млн. т (1989).

Лит Андреев А А, Брызгалов Л И, Производство кормовых дрожжей М, 1965, Градова Н Б, в кн Теория и практика непрерывного культивирования микроорганизмов, М, 1980, с 91–98, Грачева И М, Гаврилова Н Н, Иванова Л А, Технология микробных белковых препаратов, аминокислот и жиров, М, 1980, с 83–190, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1982, т 27, №6, с 13–21

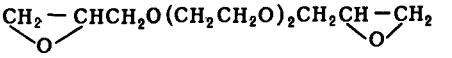
В А Еремин

ДУБЛЕ́НИЕ В ФОТОГРА́ФИИ, введение в-в, дубящих желатину, в светочувствит. галогеносеребряные эмульсии для повышения физ.-мех св-в слоев (прочности, термостойкости) и понижения их влагоемкости (набухания). Д. проводят при изготовлении и при обработке материалов. Дубитель вводят в эмульсию предварительно при подготовке ее к нанесению на подложку, во время формирования слоя, а также диффузионным способом из смежных покрытий. напр защитного слоя или промежут. желатиновых прослоек в многослойных материалах. При обработке материалов дубящие в-ва вводят в один из обрабатывающих р-ров.

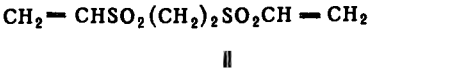
Из неорг дубильных в-в применяют соли Cr^{3+}, Al^{3+} и др. (напр. ацетат хрома, алюмокалиевые квасцы), образующие комплексные соед. с молекулами желатины. Недостаток этих в-в – повышение вязкости расплава эмульсии при ее термостатировании перед нанесением, длительность дубления (3–6 мес). образование плотноупакованных слоев, в к-рых существенно уменьшается скорость проявления и соотв ухудшаются фотографич. показатели.

Орг. дубильные в-ва 1) формальдегид, глиоксаль, глутаровый альдегид, дикетоны (напр., 2,3-бутандион); 2) защищенные моно- и диальдегиды (напр., 2,3-дигидрокси-1,4-диоксан), их полуацетальные и гидросульфитные производные, напр. $(HO)(C_2H_5O)CH—CH(OC_2H_5)(OH)$, $(HO)(NaO_3S)CH—CH(SO_3Na)(OH)$; 3) соед., содержащие эпоксидные (напр., ф-лы I) или азиридиновые циклы; 4) соед. с винильными группами (напр., ф-лы II и III); 5) алифатич. изоцианаты (напр., гексаметилендиизоцианат), а также карбодиимиды и др. производные карбоновых к-т; 6) смеси разл. дубителей, напр. формальдегида с ацетатом хрома, винильных производных триазина с производными азиридина, 7) соед. с разл. дубящими группами в молекуле (напр., мукохлорная к-та, ф-ла IV); производные поливинилхлорида, полиакрилатов и полиметилметакрилатов с разл. дубящими группами.

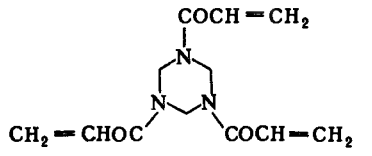
Наиб. широкое применение при изготовлении черно-белых и цветных материалов получили производные триазина – 1,3,5-триакрилоилгексагидро-1,3,5-триазин (ф-ла III) и Na-соль 2,4-дихлор-6-гидрокси-1,3,5-триазина.



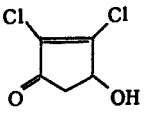
I



II



III



IV

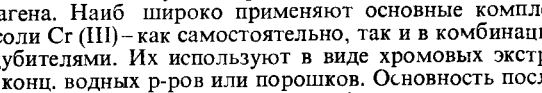
Для ускорения дубления применяют введение в эмульсии активаторов дубления – флороглюцина, резорцина, алифатич. многоатомных спиртов.

Лит Килинский И М, Леви С М, Технология производства кинофотопленок, Л, 1973, Завлин П М, Органическая химия фотографических процессов, Л, 1979

С М Леви

ДУБЛЕ́НИЕ КО́ЖИ И МЕ́ХА, обработка их дубильными (дубящими) в-вами с фиксацией структуры дермы путем придания ей пластичности, прочности, износоустойчивости и т. д. В результате между молекулами коллагена дермы (в произ-ве кожи) или кератина волоса (в произ-ве меха) и молекулами дубильного в-ва образуются хим. связи. Благодаря этому повышается т-ра сваривания коллагена, уменьшается склеиваемость элементов его микроструктуры, возрастает устойчивость дермы к действию ферментов и гидролизующих агентов, уменьшаются набухание ее в воде и усадка при сушке, увеличивается прочность при растяжении в обводненном состоянии, уменьшается смачиваемость и повышается упругость волоса Дубление (Д) проводят в барабанах, вращающихся с частотой 4–8 $мин^{-1}$, при 20–33 °С и атм давлении; в зависимости от вида сырья продолжительность процесса 6–48 ч Используют как неорг., так и орг. дубильные в-ва Во мн. случаях применяют комбиниров. методы Д, т. е. одновременно или последовательно вводят в процесс неск различных по природе дубителей; это позволяет сократить длительность Д, рационально использовать дубящие св-ва отдельных в-в

К неорг. дубильным в-вам относятся соед. Cr, Al, Fe, Zr, Ti и др. Дубящее действие определяется способностью иона металла образовывать стабильные комплексы, содержащие не менее двух центр атомов, с функц группами коллагена. Наиб широко применяют основные комплексные соли Cr (III) – как самостоятельно, так и в комбинации с др. дубителями. Их используют в виде хромовых экстрактов – конц. водных р-ров или порошков. Основность последних (содержание в молекуле OH-групп) для пром продуктов может составлять 30–35 или 36–42%, содержание Cr – 25% (в пересчете на Cr_2O_3). Соли Cr в р-ре образуют многоядерные комплексы, напр. по р-ции:



Размеры молекулы дубителя зависят от его основности. При Д. во внутр. сферу комплекса входят активные группы коллагена и необратимо связываются с ним; при этом главная роль принадлежит карбоксильным группам, т к. число неионизированных аминогрупп в коллагене незначительно. Параллельно образуются ионные связи между иони-

зированными группами коллагена и комплексными ионами противоположного заряда, а также водородные связи

Соли Cr проникают внутрь дермы по капиллярам в ее структуре Процесс ускоряется с увеличением степени разрыхления структуры, повышением концентрации дубителя, снижением pH р-ра, усилением мех воздействий Связывание дубильных в-в ускоряется с повышением pH, т-ры, концентрации дубителя При Д кожи расход дубителя равен 1,8 2,5% (в пересчете на Cr_2O_3) от массы голья при основности экстракта 30 42%, продолжительность процесса 7 12 ч

Помимо соединений Cr применяют и др неорг дубители, однако значительно реже Кожи, выдубленные с помощью $Al_2(SO_4)_3$ $18H_2O$ или алюмо-калиевых квасцов, после намокания становятся твердыми из-за того, что эти в ва образуют с коллагеном малоустойчивые комплексы, разрушаемые водой (устойчивость м б повышена добавлением солей двухосновных к-т и водорастворимых полимеров, содержащих карбоксильные и аминные группы) В случае Д соединениями Fe кожи ухудшают свои св-ва при хранении Кожи, выдубленные с использованием сульфатоцирконата натрия или сульфатотитанилата аммония, водостойки, имеют удовлетворит прочность при растяжении, белый цвет Для стабилизации pH дубильных растворов солей Zr и Ti применяют орг гидроксикислоты, миогоатомные спирты и т п

В качестве дубильных в-в используют также многоядерные комплексные соед , содержащие разные центр атомы (Cr и Zr, Ti и Zr и др), а также смеси солей Zr и Cr Последние перспективны для Д овчины, т к обеспечивают получение плотных кож с хорошими физ мех показателями

Орг дубильные в ва подразделяют на простые и сложные К первым относятся альдегиды (формальдегид, глутаровый альдегид и др), жиры морских животных и рыб (ворвань), ко вторым растит в-ва (*таннины*, или танниды), синтетич дубильные в-ва и полимеры

При формальдегидном Д поперечные связи образуются в результате взаимод CH_2O с аминогруппами боковых цепей молекулы коллагена Поскольку дальнейшая самопроизвольная поликонденсация CH_2O обусловливает получение жесткой кожи, формальдегидное Д обычно комбинируют с Д другими в-вами В случае жирового Д (используют ворвани с иодным числом ие менее 140 и кислотным не более 15) с коллагеном реагируют продукты окисления жирных к-т, а несвязанный жир отлагается на волокнах коллагена, что придает коже мягкость, такое Д применяют при выработке замши

Таннинное Д осуществляют с помощью т наз дубильных экстрактов упаренных до определ концентрации или высушенных до порошкообразного состояния водных вытяжек из коры, древесины, листьев и плодов нек-рых растений (дуба, ели, лиственницы, бадана, миробаланов и т д) Эти экстракты содержат, наряду с таннинами, продукты их конденсации, углеводы, красящие в-ва, крошки коры и др и характеризуются т наз доброкачествеиностью, определяемой как отношение (в %) кол-ва таннинов к кол ву всех р римых продуктов Проникновение таннинов в толщу дермы происходит медленно, поэтому чисто таннинное Д применяется довольно редко (для произ ва кож с высоким коэф трения и повышенной плотностью) Предварит обработка солями Cr (расход хрома в пересчете на Cr_2O_3 0,4 1,0% от массы голья) дает возможность повысить термостойкость кож, получить материалы, к-рые приближаются по св-вам к кожам выдубленным таининами, и сократить длительность послед таннинного Д , процесс можно осуществлять при высоких концентрациях таннинов в дубильном р-ре (100 г л и более) Таннинное Д ускоряют также, если в дубильный р р добавляют т наз вспомогат синтетич дубильные в-ва, напр ·диспергатор НФ динатрийметилен-*бис*-(нафталинсульфонат)

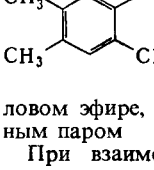
Синтетич дубильные в-ва, к-рые заменяют таннины, сокращают потребление последних и ускоряют процесс по сравнению с таининным Д В качестве синтетич дубильных в-в используют продукты поликонденсации фенолов с послед их сульфированием, продукты ω-сульфирования много ядерных ароматич гидроксилсодержащих соед , продукты взаимод феноло-формальд смол с ароматич сульфокислотами и диспергироваиия феноло-формальд смол в лигносульфоновых к-тах, продукты поликондеисации резорцина с формальдегидом (обладают наилучшими дубящими св-вами) Известны синтетич дубильные в-ва комбиниров действия помимо Д , они могут также жировать и окрашивать кожу, фиксировать жиры, красители, таинины и т п Додубливание синтетич дубильными в-вами хромовых кож (при расходе ~ 5% от их массы) приводит к увеличению толщины и площади кожи

Полимерные дубители в комбинации с др дубильными в-вами позволяют вырабатывать кожи с пониженной водопроницаемостью и хорошим наполнением В качестве дубителей используют мочевино-, меламино-, дициандиамидо- и феноло-формальд , а также эпоксидные смолы и низкомол полимеры метилметакрилата и этилакрилата Применяют дициандиамидо-формальд смолы в смеси с таннинами и синтетич дубильными в-вами При этом сокращается длительность Д и достигается рациональное применение солей Cr При додубливании кож таининого Д метилольными соед мочевины и меламина происходит их конденсация с несвязанными таннинами, в результате чего в коже снижается содержание вымываемых водой в-в, повышаются ее износо-, пото-, водо- и термостойкость Используя резорцин пирогаллол, пирокатехин и формальдегид, осуществляют конденсационное Д с образованием новолачных смол непосредственно в структуре дермы

Лит Михаилов А Н Химия дубящих веществ и процессов дубления М 1953 Химия кожевенного и мехового производства под общ ред Н В Чернова М 1957 Кубелка В Бинко И, Синтетические дубители, пер с чеш М, 1959 Якадин А Н Егоров Б А Растительные дубильные материалы М 1968 Химия и технология кожи и меха, 3 изд М 1979 *Ф В Миронов*

ДУРАЛЮМИНЫ, см *Алюминия сплавы*

ДУРО́Л (1, 2, 4, 5-тетраметилбензол), мол м 134,212, бесцв кристаллы с моноклинной решеткой, пространств группа c_{2h}^2, т пл 79,24 °С, т кип 196,8 °С, 73,5 °С/10 мм рт ст , возгоняется, $d_4^{81\,3}$ 0,8380, $n_D^{81\,3}$ 1,47896, $t_{крит}$ 411,4 °С, $p_{крит}$ 3,16 МПа, $d_{крит}$ 0,306 г/см³, $\Delta H_{исп}^0$ 45,59 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ (жидкость) — 98,46 кДж/моль, не раств в воде, раств в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, уксусной к-те, перегоняется с водяным паром



При взаимод с 1,3,5-тринитробензолом Д образует молекулярное соединение (т пл 92 98 °С), применяемое при синтезе красителей, при окислении в жестких условиях (кат V_2O_5) пиромеллитовый диангидрид Разб HNO_3 последовательно окисляет Д в 2,4,5-триметилбензойную к-ту, 2,5-диметилтерефталевую к-ту Хлорметилированием Д (в присут $ZnCl_2$) получают 1,4-дихлорметилдурол промежут продукт в произ-ве антиоксидантов, лек в-в, полиэфиров, хлорированием при УФ облучении продукты замещения атомов водорода метильных групп иа атомы хлора, используемые как инсектофунгициды, ацилированием кетоны, к-рые превращают в винильные производные и применяют в произ-ве полимеров

Д содержится в нефти и кам -уг смоле В пром-сти его выделяют из продуктов каталитич риформинга бензинов Синтезируют метилированием псевдокумола и др метилбензолов метанолом в присут алюмосиликатного или цеолитного катализатора, а также конденсацией псевдокумола с формальдегидом и послед гидрокрекингом образовавшегося дифенилметана

Д умеренно токсичен, $ЛД_{50}$ 3,4 г/кг (белые мыши), ПДК 50 мг/м³ (расчетная)

Лит Сулимов А Д Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья М 1975 Своиства органическнх соединений Справочник Л 1984 Earhart H W Polymethylbenzenes 1969 Park Ridge (N Y) L [1969] *В Я Данюшевскии*

ДУСТЫ, см *Пестицидные препараты*

ДУШИ́СТЫЕ ВЕЩЕСТВА́, органические соед. с характерным запахом, применяемые в произ-ве парфюм. и косметич. изделий, мыла, синтетич. моющих ср-в, пищевых и др. продуктов; в бытовой химии иногда наз. одорантами. Широко распространены в природе: содержатся в эфирных маслах, душистых смолах и др. сложных смесях орг. в-в, выделяемых из продуктов растит. и животного происхождения.

Со времени зарождения искусства парфюмерии и вплоть до 19 в. прир. продукты служили единств. источником Д. в. В 19 в. в результате изучения хим. состава эфирных масел и др. ароматич. в-в удалось установить строение ряда Д. в. и нек-рые из них синтезировать (первыми синтетич. аналогами прир. Д. в. были, напр., *ванилин*, *β-фенилэтиловый спирт*). В послед. годы были разработаны и освоены методы синтеза не только почти всех Д. в., добывавшихся ранее из прир. сырья (напр., *ментола* с запахом перечной мяты, *цитраля* с запахом лимона, мн. в-в с запахами *амбры, мускуса*), но и Д. в., не найденных в природе, – *фолиона* с запахом листьев фиалки, *жасминальдегида* с запахом жасмина, *гидроксицитронеллаля* с запахом листьев липы и лаидыша и др. Создание синтетич. Д. в. позволяет удовлетворять возрастающие потребности в этих продуктах, расширять их ассортимент, сохранять растения и животных (известно, напр., что для получения 1 кг розового масла необходимо переработать до 3 т лепестков розы, а для выработки 1 кг мускуса уничтожить ок. 30 тыс. самцов кабарги).

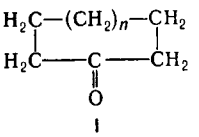
Современное пром. произ-во Д. в. базируется гл. обр. на хим. и лесохим. сырье; нек-рые Д. в. получают из эфирных масел. Мировой выпуск Д. в. ок. 100 тыс. т/год (св. 500 наименований), в СССР ок. 6 тыс. т/год (более 150 наименований). Целесообразность применения того или иного Д. в. определяется не только запахом, но и др. его св-вами – хим. устойчивостью, летучестью, р-римостью, токсичностью; чрезвычайно важное значение имеет наличие технологически удобных и экономичных методов получения Д. в.

Д. в. используют в составе «парфюм. композиций», получаемых смешиванием в определ. пропорциях разл. Д. в. и ароматных продуктов, а также в составе отдушек для ароматизации косметич. и моющих ср-в и др. товаров бытовой химии. Сложные композиции содержат обычно неск. десятков пахучих в-в (напр., композиция для духов «Красная Москва» – ок. 80 Д. в. и более 20 прир. смесей).

Самая обширная группа Д. в. – сложные эфиры; многие Д. в. относятся к альдегидам, кетонам, спиртам и нек-рым др. группам орг. соединений. Эфиры низших жирных к-т и насыщ. жирных спиртов обладают фруктовым запахом (т. наз. фруктовые эссенции, напр. *изоамилацетат*), эфиры алифатич. к-т и терпеновых или ароматич. спиртов – цветочным (напр., бензилацетат, линалилацетат, терпинилацетат), эфиры бензойной, салициловой и др. ароматич. к-т – гл. обр. сладким бальзамическим (их часто применяют и как фиксаторы запаха – адсорбенты Д. в.). К ценным Д. в. среди насыщ. алифатич. альдегидов относятся, напр., *деканаль, метилнонилацетальдегид*, среди терпеновых – цитраль, гидроксицитронеллаль, среди ароматических – ванилин, *гелиотропин*, среди жирно-ароматических – фенилацетальдегид, *коричный альдегид*, *цикламенальдегид*. Из кетонов наиб. значение имеют алициклические, содержащие кетогруппу в цикле (*ветинон*, *жасмон*) или в боковой цепи (*иононы*), и жирноароматические (напр., *п-метоксиацетофенон*, мускускетон), из спиртов – гл. обр. одноатомные терпеновые (*гераниол*, *линалоол*, *терпинеол*, цитронеллол и др.) и ароматические (*бензиловый спирт*, *коричный спирт*).

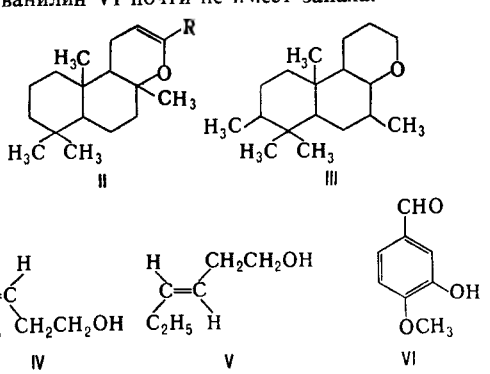
Обширный эксперим. материал о связи между запахом соед. и строением их молекулы (тип, число и положение функц. групп, величина, разветвленность, пространств. структура, наличие кратных связей и др.) пока недостаточен для того, чтобы на основаиии этих данных можно было предсказать запах в-ва. Тем не менее для отд. групп соед. выявлены нек-рые частные закономерности. Так, накопление в одной молекуле неск. одинаковых функц. групп (а в случае соед. алифатич. ряда – и разных) приводит обычно к ослаблению запаха или даже к полному его исчезновению (напр., при переходе от одноатомных спиртов к многоатомным). Запах альдегидов изостроения обычно более сильный и приятный, чем у их изомеров нормального строения.

На примере макроциклич. кетонов ф-лы I показано, что их запах зависит от числа атомов С в цикле: кетоны C_{10}–C_{12} имеют камфорный запах, C_{13} – кедровый, C_{14}–C_{18} – мускусный (последний сохраняется, если при одинаковой величине цикла одна или две CH_2-группы замещаются на атом О, N или S), а при дальнейшем увеличении числа атомов С запах постепенно исчезает. Лишены запаха и алифатич. соед., содержащие более 17–18 атомов С.



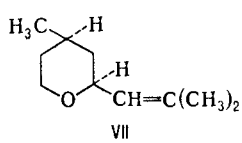
I

Сходство структур соед. не всегда обусловливает сходство их запахов. Так, соед. II (R = H) обладает запахом амбры, соед. III – сильным фруктовым, а аналог II, в к-ром R = CH_3, вообще лишен запаха. Различаются по запаху *цис-* и *транс*-изомеры *анетола* и 3-гексен-1-ола (*цис*-изомер IV обладает запахом свежей зелени, *транс*-изомер V – запахом хризантемы); в отличие от ванилина, изованилин VI почти не имеет запаха.



II III IV V VI

С другой стороны, в-ва, различающиеся по хим. строению, могут иметь сходный запах. Напр., «розоподобный» запах характерен для розатона $C_6H_5CH(CCl_3)OCOCH_3$, 3-метил-1-фенил-3-пентанола $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)(C_2H_5)OH$, гераниола и его *цис*-изомера – нерола, розеноксида VII.



VII

На запах влияет степень разбавления Д. в. Так, нек-рые Д. в. имеют в чистом виде неприятный запах (напр., цибет, индол). Смешивание разл. Д. в. в определ. соотношениях может приводить как к появлению нового запаха, так и к его уничтожению.

Чувствительность человека к восприятию запахов характеризуется т. наз. пороговой концентрацией (миним. концентрацией пахучего в-ва, вызывающей обоняетное ощущение); для мн. Д. в. она лежит в пределах 10^{-8}–10^{-11} г/л в воздухе. Обонятельные пороги человека обычно значительно ниже порогов вкусовой чувствительности. У нек-рых людей наблюдается полная или частичная потеря чувствительности к определенному в-ву или группе Д. в. Наиб. часто встречаются нарушения восприятия запаха нек-рых мускусов, изомасляного альдегида, реже – гераниола, ментола, триметиламина и др.

За последнее столетие предложено ок. 30 теорий, в к-рых сделана попытка объяснить природу запаха, его зависимость от свойств Д. в. В «стереохимической» теории (Дж. Эймур, 1952) предполагалось существование 7 первичных запахов, к-рым соответствует 7 типов рецепторов; взаимод. последних с молекулами Д. в. определяется в основном геом. факторами. При этом молекулы Д. в. рассматривались в виде жестких стереохим. моделей, а обонятельные рецепторы – в виде лунок разл. формы. «Волновая» теория (Р. Райт, 1954) постулировала, что запах определяется

спектром колебательных частот молекул в диапазоне 500–50 $см^{-1}$ (λ 20–200 мкм). Согласно теории «функциональных групп» (М. Бетс, 1957), запах в-ва зависит от общего «профиля» молекулы и от природы функциональных групп. Однако ни одна из этих (и многих других) теорий не позволяет успешно предсказать запах Д. в. на основании строения их молекул. Согласно современным представлениям, восприятие Д. в. и узнавание запаха на клеточном уровне не отличается принципиально от процессов восприятия других хим. сигналов – нейромедиаторов, гормонов, факторов роста и т. п. – и использует общие с ними молекулярные механизмы. Д. в. воспринимаются с помощью специализированных обонятельных рецепторных клеток, находящихся у человека на участках слизистой оболочки площадью ок. 5 $см^2$ в глубине полости носа. Первичный процесс обоняния начинается взаимод. молекул Д. в. с рецепторными макромолекулами, расположенными на мембране обонятельных клеток. Обонятельные молекулярные рецепторы в чистом виде пока не выделены и строение их неизвестно, но имеется много косвенных данных, указывающих на их белковую природу. Образование комплекса молекулы Д в. с таким белком-рецептором приводит к активации определенных ферментативных р-ций в обонятельной клетке, что вызывает изменение концентрации одного или неск. в-в, играющих роль внутриклеточных посредников. Один из таких посредников в обонятельной клетке позвоночных – циклич. 3′,5′-аденозинмонофосфат. Внутриклеточный посредник, взаимодействуя с ионными каналами клеточной мембраны, открывает их, что приводит к деполяризации клетки. Весь этот процесс завершается возникновением нервного импульса (или изменением частоты импульсной активности) в обонятельной клетке. Каждая клетка проявляет высокую чувствительность к одним в-вам и менее чувствительна к другим, отличаясь при этом от остальных клеток по характеру своей избирательности.

Лит Райт Р Х, Наука о запахах, пер с англ, М, 1966, Войткевич С А, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1969, т 14, № 2, с 196–204, Шулов Л М, «Природа», 1969, № 3, с 38–46, Братус И Н, Химия душистых веществ, М, 1979, Merkel D, Riechstoffe, B, 1972 (WtB Wissenschaftliche Taschenbucher; Reihe Chemie, Bd 90), Fragrance chemistry, The Science of the sense of smell, ed by E T Theimer, N Y, 1982 *Л А Хейфиц*

ДЫМОВЫ́Е СОСТА́ВЫ, пиротехн. смеси, образующие при горении в атмосфере устойчивые дымы или туманы. Т-ра горения 400–1000°С, $\Delta H^0_{сгор}$ от −1,6 до −4,1 кДж/кг. Различают составы для создания белых маскирующих и цветных сигнальных дымов.

Дымообразующие в-ва в составах, предназначенных для получения маскирующих дымов, могут содержаться в готовом виде (дым возникает в результате их возгонки) или образовываться при горении. Осн. компоненты составов первого типа: окислитель $KClO_3$ (20–30%); горючее – древесный уголь (~ 10%); дымообразователь (твердый, легко возгоняющийся) – NH_4Cl (50%), нафталин или техн. антрацен (20%) Известны составы, содержащие два дымообразователя - красный фосфор (10%), NH_4Cl (60%) и в качестве окислителя KNO_3 (30%).

Д.с., в к-рых дымообразующее в-во получается при горении (т. н. металлохлоридные смеси), содержат хлорорг. соед. (гексахлорэтан, гексахлорбензол и др.), окислитель (см. табл.), орг. связующее, горючее (металл) и дымообразователь (ZnO). При хим. превращ. смеси, напр. по р-ции $2Al + C_2Cl_6 + 3ZnO \rightarrow 3ZnCl_2 + Al_2O_3 + 2C$, образуется дым из мелких частиц $ZnCl_2$. Углерод придает дыму серый цвет. Для полного сгорания углерода в состав вводят окислитель. Скорость горения смеси в значит. степени зависит от содержания металлич. порошка и степени измельчения компонентов.

Для создания маскирующих дымов используются и жидкие дымообразующие в-ва $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SiCl_4$, хлорсульфоновую к-ту, диспергирующиеся в воздухе в результате горения смеси. При этом образуется туман из капелек взаимодействующей с влагой воздуха жидкости. При использовании в качестве дымообразующих в-в нефтяных

СОСТАВ МЕТАЛЛОХЛОРИДНЫХ СМЕСЕЙ, % по массе

Компонент	I	II	III	IV
C_2Cl_6	34,4		46,9	51,0
$C_{10}Cl_{12}$	6,2	33,9	—	33,0
Al			6,2	4,0
ZnO	27,6	37,4	46,9	12,0
NH_4ClO_4	24,0	20,5		
Орг связующее	7,8	8,2		

масел дымы получаются в результате их испарения и послед. конденсации паров.

Для получения маскирующих дымов используют также белый фосфор или смеси на его основе. Дымообразующая способность таких смесей в 1,5–2,0 раза больше, чем у металлохлоридных. Дым получается в результате р-ции фосфора с O_2 воздуха. Образующиеся при этом оксиды Р дают с влагой воздуха фосфорные к-ты, к-рые в свою очередь интенсивно поглощают влагу из воздуха.

Для получения цветных дымов используют смеси, содержащие помимо обычных компонентов орг краситель (напр., антрахиноновый, азиновый, азохинолиновый, ксантеновый, антреновый). См. также *Сигнальные составы*.

Для защиты от O_2 воздуха и предотвращения вспышек при горении Д. с. помещают в дымовые шашки, состоящие из металлич. цилиндра с днищем и крышкой и вставленного в него сетчатого металлич. цилиндра, в к-рый и закладывают смесь. Кроме того, в составы вводят спец. добавки – пламегасители (Na_2CO_3, мел, $MgCO_3$), содержание к-рых может составлять 10–15%. Д. с. используют в военном деле с целью маскировки, противодействия управляемому боевому оружию и сигнализации, а также в с. х-ве для защиты растений от заморозков и вредных насекомых.

Лит Зайцев Г С, Кузнецов А Я, Дымовые средства и дымообразующие вещества, М, 1961, Вспомогательные системы ракетно-космической техники, пер с англ, М, 1970, Шидловский А А, Основы пиротехники, 4 изд, М, 1973, Brauer K, Handbook of pyrotechnics, N Y, 1974, McLain J, Pyrotechnics, Phil (Pennsylvania), 1980 *Н А Силин*

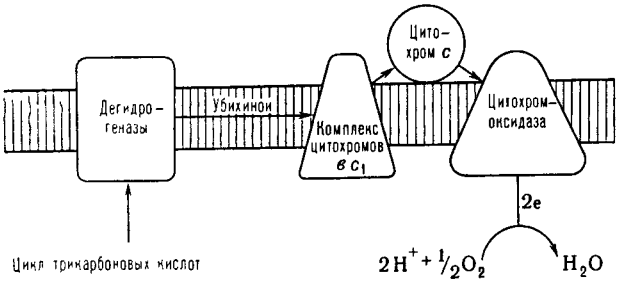
ДЫМЫ́, см. *Аэрозоли*.

ДЫХА́НИЕ, совокупность процессов, обеспечивающих поступление в организм атмосферного или растворенного в воде O_2, использование его в окислит.-восстановит. р-циях, а также удаление из организма CO_2 и нек-рых др. соед. – конечных продуктов обмена в-в. Играет фундам. роль в энергообеспечении и метаболизме у большинства организмов. При Д. кислород участвует гл. обр. в окислении орг. соед. с образованием H_2O или H_2O_2 (в нек-рых случаях – O_2^-) или включается в молекулу окисляемого в-ва. Нек-рые организмы (гл. обр. мн. бактерии) могут использовать в качестве акцептора электронов не только O_2, но и др. соед. с высоким сродством к электрону, напр. нитраты и сульфаты. В этих случаях иногда говорят о «нитратном» и «сульфатном» Д. в отличие от аэробного (кислородного) Д.

У высших организмов Д. – сложный комплекс физиол. и биохим. процессов, в к-ром можно выделить ряд осн. стадий: 1) внеш. Д. поступление O_2 из среды в организм, осуществляемое с помощью спец. органов Д. (легких, жабр, трахей и т. д.) или через пов-сть тела (напр., у кишечнополостных); 2) транспорт O_2 от органов Д. ко всем др. органам, тканям и клеткам у большинства животных эта ф-ция обеспечивается кровеносной системой при участии спец. белков переносчиков кислорода (*гемоглобин, миоглобин*, гемоцианин и др.); 3) тканевое, или клеточное, Д. собственно биохим. процесс восстановления O_2 в клетках при участии большого числа разных ферментов. Д. многих, в первую очередь одноклеточных, организмов сводится к клеточному Д., а стадии 1 и 2 обеспечиваются диффузией O_2.

В клеточном Д. осн. часть потребления O_2 аэробными организмами (их на Земле абс. большинство) связана с обеспечением клетки энергией в процессе *окислительного фосфорилирования*, к-рый у животных и растений осуществ-

ляется в спец. субклеточных структурах – митохондриях. В окружающей митохондрию бислойной фосфолипидной мембране находится система окислит.-восстановит. ферментов, наз. дыхательной или электронотранспортной цепью (см. рис.). Эта цепь катализирует перенос электронов (протонов) от ряда продуктов обмена в-в (т. наз. субстраты окисления) к O_2. Окислит -восстановит. потенциал субстратов окисления колеблется, как правило, от $-0{,}4$ до 0 В. Наиб. важные субстраты окисления – в-ва, образующиеся при функционировании цикла трикарбоновых к-т (напр., янтарная к-та, восстановленный кофермент никотинамидадениндинуклеотидфосфат, жирные к-ты, нек-рые аминокислоты и продукты метаболизма углеводов). Б. ч. своб. энергии переноса электронов в дыхат. цепи трансформируется первоначально в энергию разности электрохим. потенциалов ионов H^+ ($\Delta\bar{\mu}H$) на мембране митохондрий, к-рая далее используется для термодинамически невыгодного синтеза АТФ из аденозиндифосфата и неорг. фосфата при окислит. фосфорилировании.



Дыхат цепь митохондрий Схематически изображен фрагмент митохондриальной мембраны в разрезе Заштрихован фосфолипидный бислой Стрелками обозначен путь электронов от субстратов окисления к O_2 Цитохромы *b*, *c* и c_1 белки-переносчики электронов, в качестве простетич группы содержат гем.

Др. важная ф-ция клеточного Д. – окислит. биосинтез большого числа нужных организму в-в. Так, напр., образование ненасыщ. жирных к-т из насыщенных, ключевые этапы синтеза простагландинов, стероидных и нек-рых пептидных гормонов, достройка поперечных сшивок между цепями коллагена в соединит. ткани идут в организме с потреблением O_2

Высокая окислит. способность O_2 используется в клеточном Д также для разрушения и детоксикации чужеродных вредных в-в и для деградации мн. подлежащих удалению продуктов собств. метаболизма (напр., окислит. распад аминокислот. пуриновых оснований). Особую роль в детоксикации гидрофобных орг. соед. играет электронотранспортная цепь микросом, представляющих собой фракцию мембранных пузырьков, к-рую получают при дифференц. центрифугировании клеточных гомогенатов; содержит фрагменты мембран эндоплазматич. сети, комплекса Гольджи и др Ключевой компонеит микросомальной системы детоксикации цитохром Р-450 (подобно монооксигеназам он катализирует р-цию $RH \rightarrow ROH$, напр. гидроксилирование стероидов; второй атом О в молекуле O_2 восстанавливается при этом до H_2O). Эта электронотранспортная цепь особенно активна в печени животных.

[101]

В биохимии клеточного Д. различают неск. осн. р-ций с участием O_2:

1) катализируемое оксидазами («аэробными гидрогеназами») четырехэлектронное восстаиовление O_2 до H_2O или двухэлектронное до H_2O_2:

$$2RH_2 + O_2 \rightarrow 2R + 2H_2O$$
$$RH_2 + O_2 \rightarrow R + H_2O_2$$

2) Включение обоих атомов O_2 в молекулу окисляемого в-ва, катализируемое диоксигеназами (оксигеназами):

$$RH_2 + O_2 \rightarrow R(OH)_2$$

3) Включение одного из атомов O_2 в молекулу окисляемого в-ва, др атом О восстанавливается с образованием H_2O в результате окисления второго субстрата:

$$RH + R'H_2 + O_2 \rightarrow ROH + R' + H_2O$$

Ферменты, катализирующие эту р-цию, монооксигеназы.

В состав активных центров ферментов, взаимодействующих с O_2, обычно входят ионы переходных металлов (медь, гемовое или негемовое железо) или флавины (коферментные формы витамина *рибофлавина*).

Интенсивность Д. организмов, тканей, клеток принято выражать в кол-ве O_2, потребляемого за единицу времени на единицу массы (напр., в мг $O_2 \cdot мин^{-1}\ г^{-1}$). Важный показатель интенсивности Д. высших позвоночных – кол-во воздуха, вентилируемого легкими в 1 мин (наз. минутным объемом дыхания, или МОД). Эти величины служат важнейшим показателем уровня энергетич. обмена организма. У человека МОД в состоянии покоя составляет 5–8 л/мин, во время физич. работы – до 100 и более л/мин.

Соед., подавляющие Д. (дыхат. яды), выключают энергообеспечение организма и потому являются быстродействующими ядами. Классич. дыхат. яды (цианиды, изоцианиды, сульфиды, азиды, CO и NO) угнетают концевой фермент дыхат. цепи митохоидрий (*цитохром-с-оксидазу*). Эти же соед. угнетают транспорт O_2 по организму, связываясь с гемоглобином. Др. важный класс дыхат. ядов – гидрофобные орг. в-ва, часто хиноидной природы, выступающие как антагонисты *убихинона* (замещенного 1,4-бензохинона), играющего ключевую роль во мн. стадиях переноса электронов по дыхат. цепи. Сильнейшие яды этого класса – токсич. антибиотики (ротенон, пирицидин, антимицин, миксотиазол), 2-гептил-4-гидроксихинолин-N-оксид; их используют в исследованиях тканевого Д. Способность к умеренному подавлению убихинон-зависимых р-ций в дыхат. цепи свойственна мн. лек. ср-вам (напр., барбитуратам), фунгицидам и пестицидам.

Лит Рэкер Э, Биоэнергетические механизмы: новые взгляды, пер с англ, М., 1979, Мецлер Д, Биохимия, пер с англ, т 2, М, 1980, с 361 445, Константинов А С, Общая гидробиология, 4 изд, М, 1986 гл 6, Скулачев В П, Энергетика биологических мембран, М, 1988, Molecular mechanisms of oxygen activation, N Y, 1974, Wikström M, Saraste M, The mitochondrial respiratory chain, в сб Bioenergetics, Amst, 1984, p 49 94

А А Константинов

ДЮМА́ МЕ́ТОД, метод определения азота в орг. соединениях. Навеску анализируемого в-ва сжигают в кварцевой трубке в атмосфере CO_2 в присут. CuO и металлич. Cu. Объем выделившегося N_2 измеряют в азотометре (градуир сосуде), после чего рассчитывают содержание N в анализируемом образце. Образующиеся наряду с азотом CO, CO_2, O_2, H_2O, оксиды азота и др. связываются в трубке (медью или ее оксидом) или поглощаются водным р-ром щелочи, к-рым заполнен азотометр.

Д. м. в описанном варианте применяется редко. Разработаны разл. модификации этого метода. Напр, анализируемое в-во сжигают в вакууме, продукты поступают в слой твердого $Mg(ClO_4)_2$, затем в р-р щелочи и измерит. сосуд (эвдиометр) для установления объема выделившегося N_2 Иногда к навеске в-ва добавляют разл. окислители (NiO, PbO_2 или их смесь в соотношении 1 : 1, $AgMnO_4$, Co_2O_3 и др.), к-рые способствуют более полному и быстрому разложению в-ва. Для определения объема N_2 применяют инструментальные методы, в т.ч. газовую хроматографию Существуют полуавтоматич. приборы-анализаторы, позволяющие определять содержание азота одновременно с содержанием углерода и водорода.

Д. м. разработан Ж. Дюма в 1831

Е А Бондаревская

E

ЕВРО́ПИЙ (от лат. Europa – Европа, назв. части света; Europium) Eu, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 63, ат. м. 151, 96; относится к *редкоземельным элементам* (цериевая подгруппа лантаноидов). Состоит из двух стабильных изотопов – ^{151}Eu (47,82%) и ^{153}Eu (52,18%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $45 \cdot 10^{-26}$ м^2. Конфигурация внеш. электронных оболочек $4f^7 5s^2 5p^6 5d^0 6f^2$; степень окисления + 3 (наиб. стабильна), + 2; энергия ионизации при последоват. переходе от Eu^0 до Eu^{4+} соотв. 5,664, 11,25, 24,70, 42,65 эВ; атомный радиус 0,202 нм; ионные радиусы (в скобках указано координац. число) Eu^{2+} 0,131 нм (6), Eu^{3+} 0,109 нм (6).

Содержание Е. в земной коре $1{,}3 \cdot 10^{-4}$% по массе, в морской воде $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ содержится в минералах – монаците, лопарите, бастнезите, в меньшем кол-ве в ксенотиме, эвксените, гадолините, апатитах.

Е. – металл светло-серого цвета; решетка кубич. типа α-Fe, $a = 0{,}4582$ нм, пространств. группа $Im3m$; т. пл. 826 °С, т. кип. 1559 °С; плотн. 5,245 г/см^3; C_p^0 27,656 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 9,20 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 146,85 кДж/моль; давление пара 1,47 Па (826 °С); ρ 8,13 · 10^{-7} Ом·м; температурный коэф. линейного расширения $26 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; парамагнетик, ниже 108 К (точка Кюри) ферромагнитен, магн. восприимчивость $34{,}0 \cdot 10^6$ (293 К). Легко поддается мех. обработке.

На воздухе Е. постепенно покрывается пленкой оксидов и гидратир. карбонатов, при незначит. нагревании окисляется быстро. С водой и минер. к-тами реагирует при комнатной т-ре. Взаимод. с галогенами, N_2, H_2 при слабом нагревании. Ниже приводятся сведения о нек-рых соединениях Е.

Оксид Eu O – красно-коричневые кристаллы с кубич. решеткой; т. пл. ок. 1980 °С; $\Delta H_{обр}^0$ – 590 кДж/моль. Получают взаимод. LiH с оксигалогенидами Е., р-цией металлич. Е. с Eu_2O_3 при т-ре ок. 1000 °С, контролируемым окислением Е., разложением в вакууме гидроксида $Eu(OH)_2$ при т-ре ок. 1000 °С.

Сесквиоксид Eu_2O_3 – бесцв. кристаллы. Устойчивые модификации: с кубич. решеткой ($a = 1{,}0860$ нм, пространств. группа $Ia3$) и моноклинной ($a = 1{,}4120$ нм, $b = 0{,}3600$ нм, $c = 0{,}8801$ нм, β = 99,98°, пространств. группа $C2/m$); C_p^0 105 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 1651 кДж/моль; S_{298}^0 146 Дж/(моль·К). Получают разложением солей Eu^{3+} (оксалата, сульфата, нитрата и др.) при 800–1000 °С. Входит в состав защитных керамич. покрытий ядерных реакторов.

Трифторид EuF_3 бесцв. кристаллы. Существует в двух модификациях: с ромбич. ($a = 0{,}6622$ нм, $b = 0{,}7019$ нм, $c = 0{,}3496$ нм, пространств. группа $Pnma$) и гексагональной ($a = 0{,}6940$ нм, $c = 0{,}7100$ нм) решетками; т. пл. 1276 °С; C_p^0 103 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 1619 кДж/моль; S_{298}^0 109 Дж/(моль·К). Получают взаимод. $EuCl_3$ с газообразным HF, термич. разложением фтораммониевых комплексов Е. при 400–500 °С и др.

Трихлорид $EuCl_3$ бесцв. кристаллы с гексагональной решеткой ($a = 0{,}7369$ нм, $c = 0{,}4133$ нм, пространств. группа $P6_3/m$); $\Delta H_{обр}^0$ – 939,3 кДж/моль. Получают взаимод. смеси Cl_2 с CCl_4 и Eu_2O_3 или $Eu_2(C_2O_4)_3$ при 200–600 °С, хлорированием Е. при т-ре выше 100 °С и др.

Металлич. Е. получают восстановлением Eu_2O_3 лантаном в вакууме или углеродом в среде Ar при 1200 °С, а также электролизом расплава $EuCl_3$. Метод выделения Е. из смеси РЗЭ основан на его восстановлении в р-рах хлоридов РЗЭ цинком, амальгамами или электролитически до Eu(II) с дальнейшим осаждением сульфата, к-рый переводят в оксалат, а затем в Eu_2O_3. Применяют как поглотитель нейтронов в ядерной технике, активатор люминофоров красного свечения, используемых в цветном телевидении. Находят применение также радиоактивные изотопы: ^{152}Eu ($T_{1/2}$ 12,7 лет) – индикатор в хим. исследованиях, ^{154}Eu ($T_{1/2}$ 16 лет) и ^{155}Eu ($T_{1/2}$ 11,7 лет) – источники излучения для γ-дефектоскопии, ^{155}Eu – в мед. диагностике.

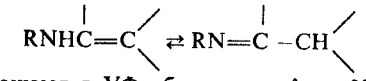
Хранят Е. в вакууме или инертной атмосфере.

Е. открыл Э. Демарсе в 1901.

Лит. см. при ст. *Лантан.*

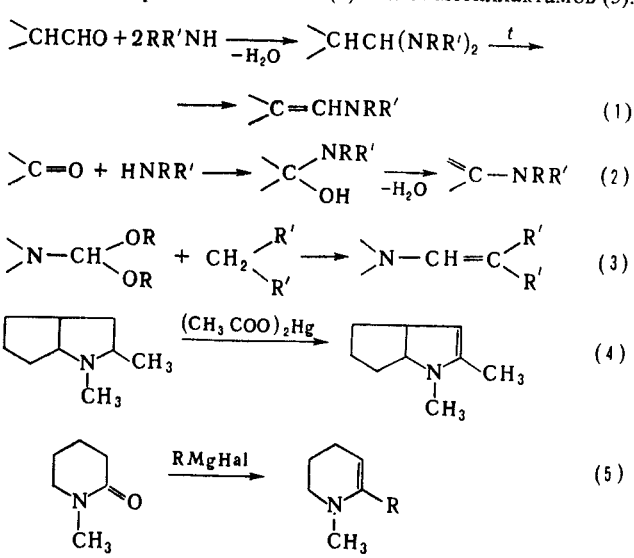
Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев.

ЕНАМИ́НЫ, орг. соединения общей ф-лы $RR'NCH{=}CR$. Первичные (R = R′ = H) и вторичные (R = H) Е. могут находиться в таутомерном равновесии с соответствующими иминами, напр.:

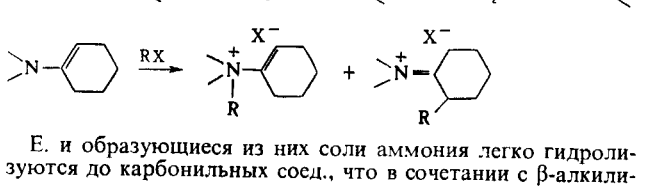


Е. поглощают в УФ области при $\lambda_{макс}$ 220–235 нм (диенамины – ок. 280 нм); в ИК – при $\nu_{макс}$ 1630–1650 см$^{-1}$, причем при образовании солей (иммоний-катионов) эта полоса сдвигается в высокочастотную область на 20–50 см$^{-1}$, что отличает Е. от β,γ-ненасыщ. аминов.

Е. обычно получают взаимод. альдегидов и кетонов с вторичными аминами (р-ции 1 и 2 соотв.), амидацеталей с соед., имеющими активир. метиленовую группу (3), а также окислением третичных аминов (4) и из N-метиллактамов (5):

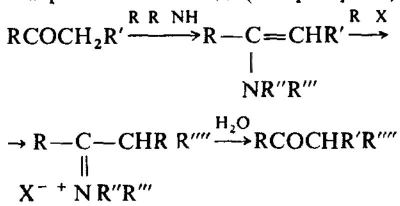


Специфич. р-ции Е. обусловили их широкое использование в орг. синтезе. Протоиирование и алкилирование Е. может протекать по атому азота или по β-углеродному атому:

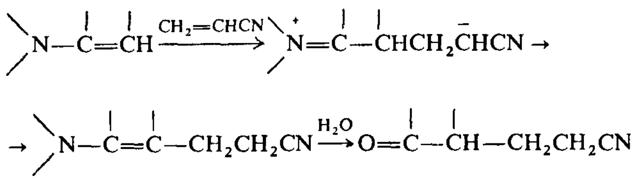


Е. и образующиеся из них соли аммония легко гидролизуются до карбонильных соед., что в сочетании с β-алкили-

рованием или β-ацилированием Е позволяет синтезировать замещенные карбонильные соед (*Сторка реакция*)

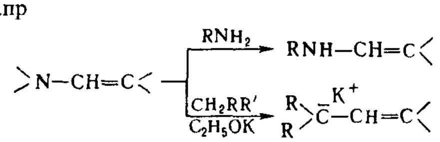


Е взаимодействуют с др электроф реагентами – α, β-ненасыщ соед (эфирами и нитрилами акриловой и кротоновой к-т, винилкетонами, акролеином), изоцианатами, кетеном, напр

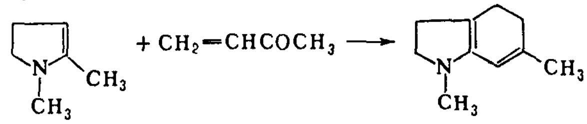


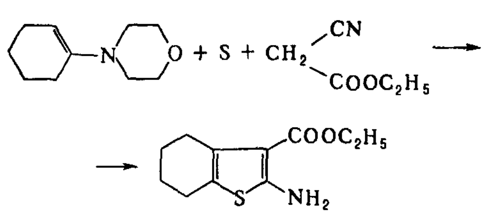
При галогенировании Е с послед гидролизом образуются α-галогенальдегиды или α-галогенокетоны В р-циях с электроф реагентами чаще всего используют Е, полученные из вторичных циклич аминов – пирролидина, пиперидина и морфолина

Из р-ций Е с нуклеоф реагентами следует отметить их взаимод с первичными и вторичными аминами (переаминирование) и с соед, имеющими активир метиленовую группу, напр



Е широко используют в синтезе гетероциклич соед, напр





Лит Общая органическая химия пер с англ т 3 М 1982 с 91 101 Граник В Г «Успехи химии» 1984 т 53 в 4 с 651 89 Enamines synthesis structure and reactions, N Y 1969

В Г Граник

ЕНИНЫ, углеводороды содержащие в молекуле двойную и тройную углерод-углеродные связи Различают Е с сопряженными кратными связями (1,3-Е), как, напр, в *винилацетилене*, и с изолированными, как, напр, в 1-пентен-4-ине $CH_2{=}CHCH_2C{\equiv}CH$ Е встречаются в природе в эфирных маслах нек-рых растений, напр ползучего пырея

В ИК спектрах 1,3-Е полосы поглощения тройной и особенно двойной связей смещены в область низких частот, их спектры имеют характеристич полосы 1600 1620 $см^{-1}$ (C=C), 2115 и 3300 $см^{-1}$ (C≡CH) и 2230 2235 $см^{-1}$ (C≡C) В УФ спектрах 1,3-Е с алифатич заместителями $\lambda_{макс}$ 228 нм, с ароматическими 250 нм Е с изолир связями поглощают свет в вакуумной области УФ спектра, частоты связей C=C и C≡C в их ИК спектрах не отличаются от аналогичио построенных олефинов и ацетиленов

Хим превращения Е протекают независимо по каждой изолир связи, напр $CH_2{=}CHCH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CHBrCH_2C{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CHBrCH_2CBr{=}CHBr$ или по типу 1,4-присоединения, что типично для сопряженных систем (см *Диеновые углеводороды*) Аналогично присоединяются галогеноводороды Карбоновые к-ты, вода, фенолы, HSCN, PCl_3, PCl_5, силаны, а также галогеноводороды в присут катализатора ($CuCl_2$ и др) присоединяются по тройной связи Последняя р-ция используется для пром получения хлоропрена $CH{\equiv}CCH{=}CH_2 \xrightarrow{HCl\ CuCl} CH_2{=}C{=}CHCH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CClCH{=}CH_2$ Р-ции Е с ацетиленом, литийорг соед, HCN, CH_2N_2 приводят к удлинению углеродной цепи, напр

$$CH{\equiv}CCH{=}CH_2 \xrightarrow[CuCl_2 + NH_4Cl]{CH\equiv CH} CH{\equiv}CCH{=}CHCH{=}CH_2 + CH_2{=}CHC{\equiv}CCH{=}CH_2$$

При каталитич гидрировании (коллоидный Pd, Fe под давлением и др) Е с изолир связями образуют диены и олефины

Е димеризуются и полимеризуются при повыш т-рах и давлениях или при действии инициаторов, образуют комплексные соед с солями тяжелых металлов (Cu и др)

На воздухе Е образуют взрывчатые пероксиды, O_3 расщепляет Е преим по связи C=C а $KMnO_4$ – по обеим кратным связям с образованием соответствующих к-т $CH_2{=}C[C(CH_3)_3]C{\equiv}CH \rightarrow (CH_3)_3CCOCOOH$ Эту р-цию используют для доказательства строеиия Е

Е с группой C≡CH являются CH-кислотами и способны замещать атом водорода на атомы металлов галогенов, а также вступать в конденсацию с карбонильными соед

Е раздражают слизистые оболочки, дыхат пути, кожные покровы

Получают Е дегидрогалогенированием галогенопроизводных углеводородов, дегидратацией ацетиленовых спиртов

$$RC{\equiv}CCR'(OH)CHR'R \xrightarrow{разб\ H_2SO_4} RC{\equiv}CCR'{=}CR'R$$

$$R, R', R' \rightarrow H, Alk, Ph, R \rightarrow H, Alk$$

взаимод ацетиленидов металлов с галогенопроизводными олефинов или галогенопроизводных ацетиленовых соед с непредельными металлоорг соед

$$\left.\begin{array}{l} RC{\equiv}CM + Hal(CH_2)_nCH{=}CHR \\ RC{\equiv}C(CH_2)_nHal + MCH{=}CHR \end{array}\right\} \longrightarrow RC{\equiv}C(CH_2)_nCH{=}CHR$$

$$M - Na, Li, Cu\ MgHal, R, R' - H, Alk, Ph, n = 0\ 1,$$

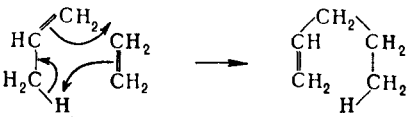
димеризацией 1 алкинов в присут солей Cu^+ в CH_3COOH или орг соед Zn и Cr, по р-ции Виттига и др

Для анализа Е применяют хим методы (окисление, образование ди- и тетрабромидов и др), методы хроматографии и спектроскопии

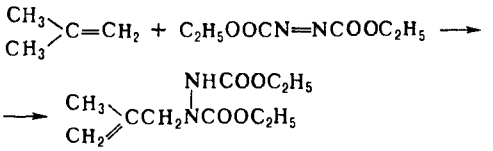
Лит Петров А А «Успехи химии» 1960 т 29 № 9 с 1049 87 Houben Weyl Methoden der organischen Chemie Bd 5/1d Stuttg 1972 S 609 96

Ф F Купрман

ЕНОВЫЕ РЕАКЦИИ (еновый синтез), присоединение олефинов или нек рых др соед с двойной связью (енов) содержащих аллильный атом водорода, к ненасыщ соед (енофилам), сопровождающееся миграцией аллильного атома водорода и изменением положения двойной связи в еновом фрагменте, напр

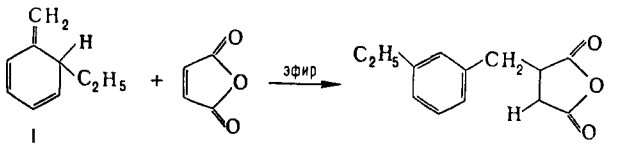


Е. р. родственны *диеновому синтезу* и легче всего происходят с электронообогащенными еновыми компонентами и электронодефицитными енофилами, напр.:



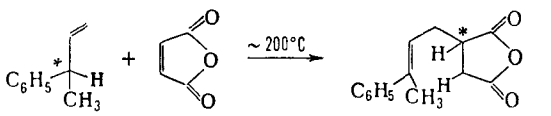
В случае, когда возможны неск. путей, р-ция идет с преимуществ. отрывом первичного атома водорода.

Во мн. случаях диеновый синтез и Е. р.– конкурирующие процессы; строение аддукта определяется строением диеновой (еновой) компоненты. Так, напр., взаимод. соед. I с малеиновым ангидридом протекает только по схеме Е. р., несмотря на то что в молекуле имеется диеновая система с закрепленной *цис*-конфигурацией:

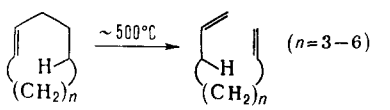


I

Е. р. термически разрешена как согласованный процесс с супраповерхностным взаимод. шести электронов: четырех от π-связей и двух от σ-связи (см. *Вудворда–Хофмана правила*). Таким образом протекает р-ция оптически активного 3-фенил-1-бутена (звездочкой обозначен оптически активный атом С) с малеиновым ангидридом:



По аналогии с ретродиеновым синтезом известна также ретросновая р-ция, к-рая легче всего протекает в углеродных циклах средних размеров, напр.:

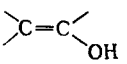


Е р. используют в синтетич. орг. химии, напр. в химии стероидов.

Лит Джилкрист Т., Сторр Р., Органические реакции и орбитальная симметрия пер с англ., М., 1976, с 310, Общая органическая химия, пер с англ., т 1, М., 1981 с 222

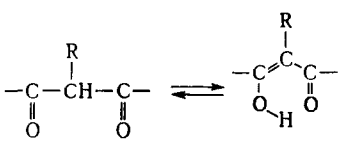
Д В Давыдов

ЕНО́ЛЫ, орг соед. циклического или линейного строения, содержащие группировку



Как правило, находятся в равновесии с соответствующими карбонильными соед., имеющими хотя бы один α-атом Н (кето-енольное равновесие, см. *Таутомерия*).

Наиб. характерно образование Е. для β-дикарбонильных соед.:

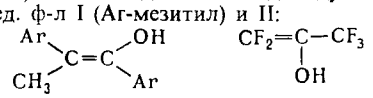


Объемистые группы R понижают устойчивость енольной формы, препятствуя созданию плоского хелатного цикла.

Введение электроноакцепторных заместителей, а также уменьшение полярности р-рителя увеличивают содержание Е. Иногда енольную форму β-дикарбонильных соед. можно выделить из равновесной смеси, напр. перегонкой в вакууме. В случае алифатич. монокарбонильных соед. Е. практически отсутствуют в равновесии. Соотношение енольной и кетонной форм для ацетона или циклогексанона в воде при 25°С примерно $1:10^6$. При увеличении кислотности α-атомов Н эта пропорция возрастает.

Помимо енолизации карбонильных соед. Е. образуются также при подкислении енолятов металлов или гидролизе простых или сложных эфиров Е. Существуют и более частные методы получения и выделения енольных форм карбонильных соед.

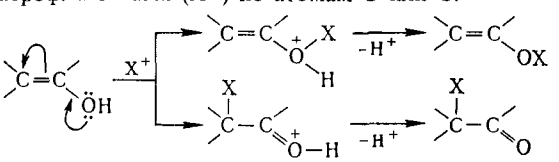
При наличии объемистых заместителей или атомов F, специфически влияющих на кислотность и основность, Е. обладают значительной кинетич. устойчивостью (метастабильные Е.) и м. б. выделены в индивидуальном состоянии, напр. соед. ф-л I (Ar-мезитил) и II:



I II

В отдельных случаях енольную форму удается стабилизировать, напр., комплексообразованием.

Е.-типичные амбидентные нуклеофилы, реагируют с электроф. агентами (X^+) по атомам О или С:



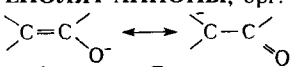
Мн р-ции карбонильных соед., напр. галогенирование, кислотно-катализируемая кротоновая конденсация и др., протекают через стадию образования Е., причем скорость образования продукта во мн. случаях определяется скоростью образования Е.

Для определения содержания Е. в карбонильном соед. используют титрование бромом в тщательно подобранных условиях или спектральные методы, напр. ЯМР ^1H, ^{13}C, ^{17}O.

Лит Общая органическая химия, пер с англ., т 2, М., 1982, с 580 88, Строение и таутомерные превращения β-дикарбонильных соединений, под ред Э Ю Гудриниеце, Рига, 1977, Hart H., «Chem Rev», 1979, v 79, № 5, p 515 28

В Н Постников

ЕНОЛЯ́Т-АНИО́НЫ, орг. анионы енолов типа



Относятся к *амбидентным соединениям* Енолаты щелочных металлов в большинстве орг. р-рителей ассоциированы в ионные пары и в агрегаты более высокого порядка, степень ассоциации зависит от природы катиона и увеличивается при переходе к катиону меньшего размера. Е.-а. проявляют двойственную реакц. способность, присоединяя электроф. агенты по атомам О или С (соседнему с карбонильной группой). Направление р-ции определяется строением Е.-а., природой противоиона, характером р-рителя и природой электроф. агента; реакц. способность ионных пар ниже, чем своб. иона.

Е.-а. получают обработкой основаниями монокарбонильных соед. Для полиого превращ. используют в качестве оснований RR′NLi (где R = R′ = *изо*-C_3H_7, C_2H_5, или R = *изо*-C_3H_7, R′ = гексил), пиперидид Li, $[(CH_3)_3Si]_2NNa$, гидриды или трифенилметиды K, Na, Li, а также амиды K и Na; в качестве р-рителей 1,2-диметоксиэтан, ТГФ, эфир; амидные основания применяют в жидком NH_3 или исходном амине. Полноту р-ции контролируют, используя в качестве индикатора Ph_3CH в ТГФ или диметоксиэтане, а при применении диалкиламидов Li 2,2′-бипиридил или 1,10-фенантролин в тех же р-рителях или в эфире

Лит Общая органическая химия, пер с англ т 2, М., 1982, с 582 606

В Н Постников

Ж

ЖАРОПРО́ЧНЫЕ СПЛА́ВЫ, обладают способностью выдерживать при высоких т-рах (до 2000 °С) длит. мех. нагрузки, а также хим. воздействие. Характеризуются стабильностью структуры, длит. прочностью, высоким сопротивлением ползучести и усталости.

Различают Ж. с. на основе Fe, Ni, Co, Cu, Al и тугоплавких металлов W, Mo, Nb и др. (см. табл.). Введение легирующих элементов способствует упрочнению образующихся в Ж. с. твердых р-ров, замедлению диффузионных процессов, образованию в сплаве интерметаллидных и карбидных фаз, а также защитных поверхностных пленок. Необходимую для высокой прочности структуру Ж. с. получают при определенных условиях кристаллизации в результате спец. термич. обработки. Наиб. упрочнение Ж. с. вызывает образование мелкодисперсных фаз (карбидов, интерметаллидов, боридов) в твердом р-ре сплава. Образующаяся структура Ж. с. затрудняет возникновение и развитие дислокаций и тем самым увеличивает сопротивление сплава деформации.

В пром-сти наиб. распространение получили Ж. с. на основе Ni. Микроструктура этих сплавов представляет собой твердый р-р (γ-фазу), упрочненный интерметаллидной [Ni_3Al, Ni_3Ti, $Ni_3(Ti, Al)$, Ni_3Nb] и карбидной фазами. Высоколегир. Ж. с. на основе Ni содержат до 50–60% по массе упрочняющей интерметаллидной фазы (γ′-фазы), дисперсные частицы к-рой разделены тонкими прослойками твердого р-ра. При избыточном легировании в процессе эксплуатации выделяются топологически плотноупакованные фазы, способствующие преждевремен. разрушению материала.

Ж. с. подразделяют на деформируемые и литейные. Макс. уровень технол. характеристик деформируемых Ж. с. достигается применением спец. методов. Необходимой жаропрочности сплавов добиваются регулированием т-ры и продолжительности постадийной термич. обработки, а также скорости охлаждения сплава. Напр., для никелевых сплавов термич. обработка включает гомогенизирующий нагрев до 1050–1220 °С в течение 2–6 ч, охлаждение на воздухе или в вакууме с послед. одно- или многоступенчатым старением при 750–950 °С в течение 5–24 ч. Нагрев при т-ре гомогенизации переводит составляющие сплава в твердый р-р, а старение при умеренной т-ре способствует образованию в этом р-ре мелких частиц интерметаллидов, карбидов, боридов, повышающих жаропрочность сплава. Выплавляют деформируемые сплавы в вакууме методами высокочастотной индукции. Напр., для никелевых Ж. с. применяют вакуумную плавку с послед. вакуумно-дуговым, электронно-дуговым или плазменно-дуговым переплавом, а также электродуговую плавку и электрошлаковый переплав. При использовании чистых шихтовых материалов такими методами получают металл с миним. содержанием газов, вредных примесей цветных металлов и неметаллич. включений. Выплавленные слитки подвергают деформации. Изготовляют деформируемые Ж. с. в виде прутков, лент, поковок, проволоки или листа.

Литейные Ж. с. получают выплавкой шихты в вакуумно-индукционной печи до полуфабриката (прутка). Изделия из литейных Ж. с. изготовляют в основном методом прецизионного литья в вакууме или инертной атмосфере. Полученные изделия подвергают такой же термич. обработке, что и деформируемые Ж. с. Для улучшения физ.-хим. характеристик сплава применяют также способ направленной кристаллизации образующихся после термообработки мелкодисперсных фаз. Литейные Ж. с. содержат, как правило, значит кол-во углерода и легирующих элементов (таких, как Mo, W, Al, Ti) и по фазовому составу отличаются от деформируемых наличием большего кол-ва упрочняющих интерметаллидов, карбидов и боридов.

Ж. с., упрочненные дисперсными частицами тугоплавких оксидов (напр., ThO_2, ZrO_2) или высокопрочными волокнами (напр., из W, Mo, керамики), относятся к *композиционным материалам*. Такие Ж. с. характеризуются более высокой рабочей т-рой (1200–1300 °С) и значит увеличением длит прочности. Коррозионную стойкость, усталостную

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Содержание элементов, % по массе									Т-ра эксплуатации, °С	Длительная прочность* МПа
Fe	Ni	C	Cr	Mo	W	Ti	Al	Co, Nb, V и др		
Стали										
97–98		0,13–0,15	0,9–1,2	0,25–0,35				0,4–0,7 (Mn) 0,17–0,35 (Si)	580	110
83–85	1,5–1,8	0,13–0,16	10,5–12,0	0,35–0,50	1,6–2,0			0,18–0,30 (V)	600	150
84–87		0,15–0,22	11–13	0,4–0,6	0,4–0,7			0,15–0,18 (V) 0,2–0,4 (Nb) ⩽0,003 (B)	620	140
Сплавы на основе Fe–Ni										
40–57	34–38	0,012	14–16		2,8–3,5	1,1–1,5		1,2–2,0 (Mn)	650	220
38–47	33–37	0,08	14–16		2,8–3,5	2,4–3,2	0,7–1,4	⩽0,6 (Mn) ⩽0,02 (B)	700	260
Сплавы на основе Ni										
4,0	70–74	0,07	19–22			2,4–2,8	0,6–1,0	⩽0,02 (Ce) ⩽0,01 (B)	750	110
5,6	63–71	0,12	13–16	2–4	5–7	1,8–2,3	1,7–2,3	⩽0,02 (Ce) ⩽0,02 (B)	800	125
3,0	62–68	0,07	15–17	3,5–4,5	8,5–10,0	1,2–1,6	1,2–1,6	⩽0,025 (Ce) ⩽0,01 (B)	800	130
4,0	61–67	0,08	17–20	4,0–5,0	4,0–5,0	2,2–2,8	1,0–1,5	⩽0,01 (Ce) ⩽0,01 (B)	800	150
3,0	61–63	0,05	12,0–13,5	5,0–6,0	4,0–6,0		4,2–5,0	8,5–10,5 (Co) 1,5–2,0 (Nb) ⩽0,02 (Ce) ⩽0,002 (B)	800	240

* В течение 10 000 ч при т-ре эксплуатации

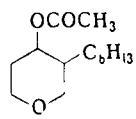
прочность и жаростойкость изделий из Ж с повышают также методами обработки их поверхности с помощью лазера или электронной пушки (ионная имплантация) Для защиты от воздействия продуктов сгорания топлива и прир газа пов-сть изделий подвергают диффузионной термохим обработке (эмалированию, напылению тугоплавких оксидов и т п)

Ж с – конструкционные материалы, изделия из них находят широкое применение в самолетостроении, судостроении, газотурбиностроении, ракетно-космич технике, нефтехим пром-сти

Лит Химушин Ф Ф Жаропрочные стали и сплавы М 1964 Симс Ч Хагель В Жаропрочные сплавы пер с англ М 1976 Масленков С Б Жаропрочные стали и сплавы Справочник М 1983 См также лит при статьях *Вольфрама сплавы Железа сплавы Кобальта сплавы Композиционные материалы Никеля сплавы*

В Б Киреев

ЖАСМИН-9, смесь продуктов конденсации 1-нонена с параформальдегидом в присут уксусной к-ты Осн компонент Ж – 4-ацетоксн-3-гексилтетрагидропиран (ф-ла I) В смеси также содержатся 4-гептил-1,3-диоксан, 3-гексил-4-гидрокситетрагидропиран, диацетат 1,3-декандиола и др Товарный Ж – светло-желтая жидкость с запахом цветов жасмина, т кип 120–135 °С/7 мм рт ст n_D^{20} 1,4480–1,5000, давление пара (20 °С) 0,2 Па, раств в этаноле, не раств в воде Применяется как душистое в-во в парфюмерии Т всп 124 °С, т самовоспл 242 °С, температурные пределы взрываемости 122–141 °С



I

Л А Хеифиц

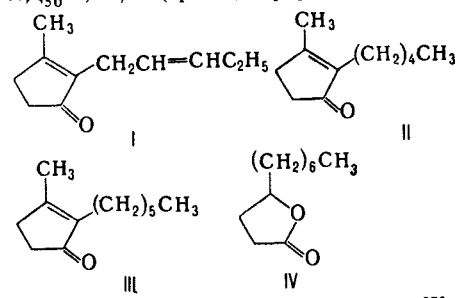
ЖАСМИНАЛЬДЕГИ́Д (*транс*-2-бензилиденгептаналь, α-пентилкоричный альдегид, жасмональ) $C_6H_5CH{=}C(C_5H_{11})CHO$, мол м 202,28, зеленовато-желтая жидкость с запахом, напоминающим при разбавлении запах цветов жасмина, т кип 153–154 °С/10 мм рт ст, d_4^{20} 0,9711, n_D^{20} 1,5552, давление пара (20 °С) 0 1 Па На воздухе легко окисляется Способен к самовоспламенению, особенно при смачивании бумаги, стружек и др Хранят Ж в хорошо укупоренной темной таре, иногда для стабилизации добавляют дифениламин (0,15–0,5%) Ж трудно реагирует с $NaHSO_3$, но легко образует оксим Получается конденсацией гептаналя с бензальдегидом в водно-спиртовой среде в присут щелочи Идентифицируют в виде оксима (т пл 75 °С), семикарбазона (т пл 117,5–118 °С), 2,4-динитрофенилгидразона (т пл 164 °С) Широко применяется для составления парфюм композиций, отдушек для мыла, ароматизации пищ продуктов Т всп 139 °С, т самовоспл 260 °С, КПВ 0,70 0,75% по объему, температурные пределы взрываемости 135 137 °С $ЛД_{50}$ 3,73 г/кг (крысы, перорально)

В парфюмерии используются также нек-рые ацетали Ж и α-гексилкоричный альдегид (2-бензилиденоктаналь) $C_6H_5CH{=}C(C_6H_{13})CHO$, мол м 216,31, желтоватая жидкость с более интенсивным и тонким запахом жасмина, чем Ж т кип 305 °С, d_4^{20} 0,9532, n_D^{20} 1,5500, раств в этаноле и эфирных маслах, не раств в воде, пропиленгликоле и глицерине В небольшом кол-ве найден в эфирном масле из листьев Boldeafragrans (Jussie), получается конденсацией октаналя с бензальдегидом в водно-спиртовой среде в присут щелочи Т всп 139 °С, т самовоспл 253 °С, температурные пределы взрываемости 132 160 °С $ЛД_{50}$ 3,1 г/кг (крысы, перорально)

Л А Хеифиц

ЖАСМО́Н [3-метил-2-(2-пентенил)-2-циклопентен 1-он, ф-ла I], мол м 164,24 *цис* Ж жидкость с сильным запахом жасмина, т кип 248 °С, d_4^{22} 0,9437, n_D^{22} 1,4979, т пл 2,4-динитрофенилгидразона 121 122,5 °С, раств в этаноле и эфирных маслах, не раств в воде *транс*-Ж жидкость, запах несколько отличен от запаха *цис*-Ж, т кип 142 °С/23 мм рт ст, n_D^{20} 1,4974, т пл 2,4-динитрофенилгидразона 128,5 130 °С В природе встречается лишь *цис*-Ж, содержащийся в масле цветов жасмина (откуда его и выделяют), неролиевом, апельсиновом и др эфирных маслах

Запахом жасмина обладает также дигидро-Ж (3-метил-2-пентил-2-циклопентен-1-он, ф-ла II) - бесцв жидкость, т кип 230 °С, d_4^{15} 0,9201, n_D^{20} 1,4810, т пл 2,4-динитрофенилгидразона 122–123 °С, очень плохо раств в воде, умеренно – в пропиленгликоле, раств в этаноле и эфирных маслах Дигидро-Ж синтезируют из 2-октанола и акриловой к-ты или из гептаналя и метилвинилкетона с послед циклизацией образующихся продуктов Дигидро-Ж используют в парфюмерии, но он не разрешен для ароматизации пищ продуктов $ЛД_{50}$ 2,5 г/кг (крысы, перорально)



I II III IV

Поскольку методы синтеза Ж и дигидро-Ж сложны, чаще применяется более доступный аналог дигидро-Ж – 2-гексил-3-метил-2-циклопентен-1-он (ф-ла III), также называемый «дигидро-Ж» жидкость с резким запахом, при разбавлении напоминающим запах жасмина, т кип 100–105 °С/4–5 мм рт ст, d_4^{20} 0,918–0,920, n_D^{20} 1,470–1,478, т пл семикарбазона 187–188 и 196 °С, раств в этаноле, не раств в воде Получают нагреванием ундекалактона IV или $CH_2{=}CH(CH_2)_8COOH$ с фосфорной, полифосфорной или др к-тами Т всп 85 °С, т самовоспл 264 °С, КПВ 0,72 3,35% по объему, температурные пределы взрываемости 105–140 °С

Л А Хеифиц

ЖЕЛАТИН, см *Коллаген*

ЖЕЛЕЗА ГИДРОКСИ́ДЫ, см *Железа оксиды*

ЖЕЛЕЗА КАРБОНИЛЫ Пентакарбонилжелезо $Fe(CO)_5$ – желтая летучая жидкость Молекула имеет конфигурацию тригональной бипирамиды Т пл –20 °С, т кип 102,5 °С (с разл), d_4^{20} 1,46, давление пара 27,93 гПа (20 °С), начинает разлагаться при 60 °С Раств в орг р-рителях Окисляется O_2 воздуха, к-тами, галогенами, напр

$$Fe(CO)_5 + Br_2 \rightarrow [цис\text{-}Fe(CO)_4Br_2] + CO$$

Реагирует с анионом OH^-

$$Fe(CO)_5 + 2OH^- \rightarrow [FeH(CO)_4]^- + HCO_3^-$$

Восстанавливается щелочными металлами до карбонилферратов

$$Fe(CO)_5 + 2Na \rightarrow Na_2[Fe(CO)_4] + CO$$

О хим св-вах см также *Карбонилы металлов*

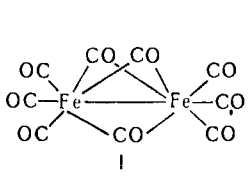
Получают $Fe(CO)_5$ р-цией CO с Fe при 180–200 °С и давлении 16 20 МПа, чаще всего используют губчатое железо или сплав Fe с серой (5–7%) $Fe(CO)_5$ огнеопасен, токсичен, ПДК 0 8 мг/м³

Нонакарбонилдижелезо $Fe_2(CO)_9$ (ф-ла I) – золотисто-желтые кристаллы, т разл 100 °С Плохо раств в орг р-рителях Медленно окисляется на воздухе Легко диссоциирует $Fe_2(CO)_9 \rightarrow Fe(CO)_5 + Fe(CO)_4$ образующийся $Fe(CO)_4$ быстро присоединяет разл лиганды давая комплексы $[Fe(CO)_4L]$, где L фосфины ненасыщенные орг соед и др Благодаря легкости образования $Fe(CO)_4$ реакц способность $Fe_2(CO)_9$ выше чем у $Fe(CO)_5$, и во мн случаях чем у $Fe_3(CO)_{12}$ Реагирует с анионом OH давая $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ Получают его фотолизом $Fe(CO)_5$

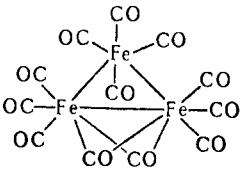
Додекакарбонилтрижелезо $Fe_3(CO)_{12}$ (ф-ла II) черно-зеленые кристаллы, т разл 140–150 °С, т возг 70 °С/0 1 мм рт ст (с разл) Незначительно раств в орг р-рителях Медленно разлагается при комнатной т ре с образованием иногда пирофорного Fe Получают его действием MnO_2 на $[FeH(CO)_4]^-$, соляной или муравьиной к-ты на $[Fe_3H(CO)_{11}]$,

H_2O_2 или $KMnO_4$ на $[Fe(CO)_4]^{2-}$, а также при нагр. $Fe_2(CO)_9$.

Ж. к. применяют в произ-ве порошка карбонильного железа, предназначенного для изготовления магнитов, слоев на



I



II

магнитофонных лентах, фасонных деталей, для синтеза железооксидных пигментов, Fe_2O_3 для ферритов, как катализаторы в орг. синтезе (напр., изомеризации и теломеризации олефинов). Ж. к.– осн. исходные соед. в синтезе железоорг. соединений.

Лит. см. при ст *Карбонилы металлов.* *Л. В. Рыбин.*

ЖЕЛЕ́ЗА НИТРА́ТЫ. Известны нитраты Fe(II) и Fe(III), существующие в виде кристаллогидратов. Гексагидрат $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – светло-зеленые кристаллы с ромбич. решеткой; т. пл. 60,5 °С. Р-римость в воде (г в 100 г, в расчете на безводную соль): 71,03 (0 °С), 86,95 (24 °С) и 166,67 (60,5 °С). В равновесии с насыщ. водным р-ром существует в интервале от – 12 до 60,5 °С и концентрации р-ра 39–62,5%, при более низких т-рах и концентрациях устойчив ионагидрат нитрата Fe(II). Безводный нитрат Fe(II) и его гидраты неустойчивы, легко окисляются на воздухе.

Нонагидрат $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – очень гигроскопичные светло-фиолетовые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}140$ нм, $b = 0{,}970$ нм, $c = 1{,}103$ нм, $\beta = 95{,}52°$, пространств. группа $P2_1/c$); т. пл. 50,1 °С; плотн. 1,81 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ – 3338,8 кДж/моль. Плавление сопровождается частичным разложением с выделением HNO_3 и послед. кипением р-ра при 125 °С. Р-римость в воде (г в 100 г, в расчете на безводную соль): 67,08 (0 °С), 82,48 (20 °С) и 104,83 (40 °С). В водном р-ре гидролизуется. Раств. также в ацетоне, эфире, этаноле. Гексагидрат $Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – бесцв. гигроскопичные кристаллы с кубич. решеткой; кристаллизуется из водных р-ров, содержащих не менее 57% по массе HNO_3 и 28% $Fe(NO_3)_3$; плотн. 1,68 г/см³; раств. в воде, этаноле, ацетоне.

Гидраты нитрата Fe(III) получают взаимод. железных стружек с 20–30%-ным р-ром HNO_3 в токе воздуха или обменной р-цией между $Fe_2(SO_4)_3$ и $Ba(NO_3)_2$ в водном р-ре. Применяют в качестве коагулянта при очистке сточных вод, как протраву при крашении шерсти, для синтеза оксидных катализаторов.

Известен нитратокомплекс Fe(III) состава $(NO)[Fe(NO_3)_4]$. Он легко возгоняется в вакууме при 40–60 °С, при более сильном нагревании быстро разлагается до Fe_2O_3.

П. М. Чукуров.

ЖЕЛЕ́ЗА ОКСИ́ДЫ. Оксид FeO (в технике – вюстит). В кристаллич. решетке вюстита имеются вакантные узлы, и его состав отвечает ф-ле Fe_xO, где $x = 0{,}89–0{,}95$; ур-ние температурной зависимости давления разложения: $\lg p(O_2$, в мм рт. ст.) $= -26730/T + 6{,}43$ ($T > 1813$ К); см. также табл. В воде практически не раств., хорошо раств. в к-тах, р-рах щелочей. Легко окисляется; пирофорен. После прокаливания хим. активность и пирофорность FeO снижаются.

В природе – чрезвычайно редкий минерал иоцит. Получают восстановлением Fe_2O_3 водородом либо CO или при прокаливании в атмосфере N_2 $2FeC_2O_4 \cdot 3H_2O$.

Сесквиоксид Fe_2O_3 существует в трех полиморфных модификациях: наиб. устойчивая α (минерал гематит), γ (маггемит, оксимагнетит) и δ (с тригональной кристаллич. решеткой); т-ры перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ 677 °С, $\gamma \rightarrow \delta$ 777 °С; ΔH^0 перехода $\alpha \rightarrow \gamma$ 0,67 кДж/моль. Для модификации α-Fe_2O_3 ур-ние температурной зависимости давления разложения: $\lg p(O_2$, в мм рт. ст.) $= -10291/T + 5{,}75 \lg T - 1{,}09 \cdot 10^{-3} T - 0{,}75 \cdot 10^5 T^{-2} - 12{,}33$; раств. в соляной и серной к-тах, слабо – в HNO_3; парамагнетик, точка Нееля 953 К. Модификации γ- и δ-Fe_2O_3 ферримагнитны; γ-Fe_2O_3 образуется при низкотемпературном окислении Fe_3O_4 и Fe, δ-Fe_2O_3 м. б. получен при гидролизе и окислении р-ров солей Fe(II).

Оксид Fe(II,III) – соед. ф-лы Fe_3O_4, или $FeO \cdot Fe_2O_3$, $Fe^{II}(Fe^{III}O_2)_2$ (минерал магнетит), при нагр. разлагается; при 627 °С α-форма переходит в β; ур-ние температурной зависимости давления разложения: $\lg p(O_2$, в мм рт. ст.) $= -33265/T + 13{,}37$ ($T > 843$ К); ферримагнетик, точка Кюри 900 К; отличается высокой электрич. проводимостью. Раств. в к-тах с образованием солей Fe(II) и Fe(III), прокаленный при 1200–1300 °С прир. магнетит практически не раств. в к-тах и их смесях. При нагр. на воздухе окисляется до Fe_2O_3. Получают действием водяного пара на раскаленное железо, восстановлением Fe_2O_3, окислением FeO.

Ж. о. соответствует ряд гидроксидов. Гидроксид $Fe(OH)_2$ образуется при действии щелочи на водные р-ры солей Fe(II); быстро окисляется до FeO(OH). Р-римость в воде 0,00015 г в 100 г (18 °С), раств. в к-тах, р-рах щелочей с образованием гидроксоферратов(II), напр. $Na_2[Fe(OH)_4]$, и р-рах NH_4Cl.

Гидроксиды Fe(III) образуют в природе ряд бурых железняков: гидрогематит $Fe_2O_3 \cdot 0{,}1H_2O$ (твердый р-р воды в гематите), турьит $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (тонкая мех. смесь гётита и гидрогематита), гётит α-FeO(OH), или $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, лепидокрокит γ-FeO(OH), гидрогётит $3Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$, лимонит $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, ксантосидерит $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ и лимнит

СВОЙСТВА ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Показатель	FeO	Fe_2O_3		Fe_3O_4	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	α-FeO(OH)
		α	γ				
Цвет	Черный	От темно-красного до черно-фиолетового	Коричневый	Черный	Бледно-зеленый	Красно-коричневый	Коричневый
Сингония	Кубическая	Тригональная	Кубическая	Кубическая	Гексагональная		Ромбическая
Параметры решетки, нм:							
a	0,4357	0,542 (α = 55,28°)	0,8339	0,839	0,324		0,46
b							0,994
c					0,447		0,3
Число формульных единиц в ячейке	4	2		8	1		4
Пространств. группа	*Fm*3*m*	*R*3*c*	*Fd*3*m*	*Fd*3*m*	*P*3*m*1		*Pbnm*
Т. пл., °С	1369*	1565 (с разл.)		1594**	150–200***	350–400***	136***
Плотн., г/см³	5,7	5,24	4,4–4,88	5,18	3,4	2,44–3,60****	4,28
C^0_p, Дж/(моль·К)		113,91		144,63	97		
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 272,4	– 825.4		– 1120	– 570	– 824,5	– 559,8
$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль		– 743,3		– 1016,9	– 487,1	– 697,6	
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	53,9	87,53		146,7	88	106,8	

* $\Delta H^0_{пл}$ 32,2 кДж/моль (1380 °С, фаза $Fe_{0,947}O$). ** $\Delta H^0_{пл}$ 138,3 кДж/моль (1596 °С). *** Т-ра разложения **** Для $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ (твердые р-ры воды в гётите). Лимнит совпадает по составу с искусств. гидрогелем $Fe(OH)_3$, получаемым осаждением щелочью из р-ров солей Fe(III). При прокаливаиии гидроксиды Fe превращаются в α-Fe_2O_3.

Гидроксид $Fe(OH)_3$ – очень слабое основание; амфотерен, при сплавлении со щелочами или основиыми оксидами образуют соли не выделенной в своб. состоянии железистой к-ты – ферраты(III), или *ферриты*, напр. $NaFeO_2$. При окислении $Fe(OH)_3$ в щелочной среде сильными окислителями образуются соли не существующей железной к-ты H_2FeO_4 (триоксид FeO_3 также неизвестен) – ферраты(VI), напр. K_2FeO_4, – красно-фиолетовые кристаллы; при 120–200 °С разлагаются на Fe_2O_3, M_2O и O_2; более сильные окислители, чем $KMnO_4$.

Прир. оксиды и гидроксиды Fe – сырье в произ-ве Fe, природные и синтетические – минер. пигменты (см. *Железная слюдка, Железооксидные пигменты, Железный сурик, Мумия, Охры, Умбра*); FeO – промежут. продукт в произ-ве Fe и ферритов, компонент керамики и термостойких эмалей; α-Fe_2O_3 – компонент футеровочной керамики, цемента, термита, поглотит. массы для очистки газов, полирующего материала (крокуса), используют для получения ферритов; γ-Fe_2O_3 – рабочий слой магн. лент; Fe_3O_4 – материал для электродов при электролизе хлоридов щелочных металлов, компонент активной массы щелочных аккумуляторов, цветного цемента, футеровочной керамики, термита; $Fe(OH)_2$ – промежут. продукт при получении Ж. о. и активной массы железоникелевых аккумуляторов; $Fe(OH)_3$ – компонент поглотительной массы для очистки газов, катализатор в орг. синтезе.

Лит. см. при ст. *Железо*. *Е. Ф. Вегман*

ЖЕЛЕЗА СПЛАВЫ, металлич. системы, одним из компонентов к-рых (как правило, преобладающим) служит железо. Различают сплавы железа с углеродом (нелегир. и легир. чугуны и стали), сплавы с особыми физ.-хим. св-вами и ферросплавы.

Система железо – углерод. Наиб. изучена важнейшая для практики часть системы фазовых состояний Fe – C с содержанием С от 0 до 6,7% по массе (см. рис.). В этой

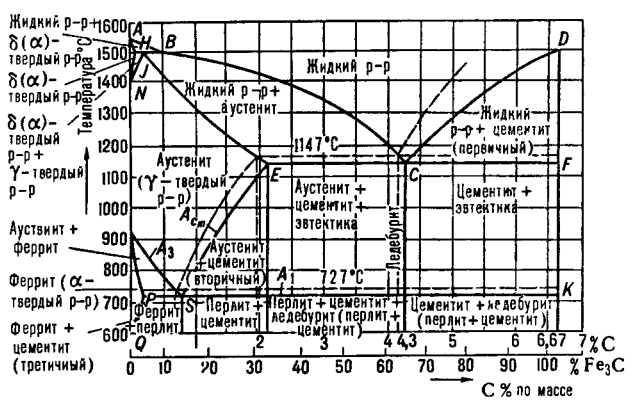


Рис. Диаграмма состояния системы Fe C: штриховые линии диаграмма Fe графит; сплошные линии диаграмма Fe цементит

области за компоненты системы можно принять Fe и Fe_3C карбид железа, или цементит. Металлич. основа Ж. с. при т-рах выше 727 °С аустенит, представляющий собой твердый р-р внедрения углерода в высокотемпературной модификации железа γ-Fe; переохлажденный аустенит обладает высокой ударной вязкостью, прочен. Р-римость углерода при 1147 °С 2,14% по массе, при 727 °С 0,8% (линия *ES* диаграммы). При т-рах < 727 °С основа Ж. с. – феррит, твердый р-р углерода в низкотемпературной модификации железа α-Fe; р-римость С при этих т-рах ок. 0,02% (линия *PQ* диаграммы); обладает низкой твердостью и относительно низкой прочностью.

Цементит Fe_3C обладает орторомбич. кристаллич. решеткой, элементарная ячейка к-рой содержит 12 атомов Fe и 4 атома С. Обладает высокой твердостью по Бринеллю (НВ ~ 7000 МПа), хрупок. При соединении с др. элементами образует твердые р-ры замещения – легир. цементит. В зависимости от условий образования различают первичный цементит, выделяющийся при кристаллизации расплава, вторичный, образующийся из пересыщенного аустенита, и третичный, выделяющийся из пересыщенного феррита. Цементит – метастабильная фаза, к-рая при медленном охлаждении из расплава или при выдержке при т-ре 1050–1110 °С после затвердевания распадается иа своб. углерод (графит) и Fe, происходит т. наз. графитизация.

В расплавл. состоянии Fe и С взаимно растворимы. Линия *ABCD* диаграммы – линия ликвидуса системы Fe–C, выше к-рой все сплавы находятся в жидком состоянии, линия *AHIECF* – линия солидуса, ииже к-рой для сплавов заканчивается кристаллизация. При содержании С 4,3% в Ж. с. кристаллизуется эвтектич. смесь аустенита с цементитом, наз. ледебуритом; при содержании С 0,8% образуется эвтектоидная смесь феррита и цементита, наз. перлитом.

В соответствии с диаграммой Ж. с., равновесно охлажденные до комиатной т-ры, содержат разл. структурные составляющие. Количеств. соотношение фаз для сплава любого состава при указанной т-ре определяют на диаграмме состояиий Fe–C по правилу «рычага»: проводят горизонталь, соединяющую две фазы при искомой т-ре, и по длинам противоположных фазам отрезков горизонтали, разделенной данным составом сплава, определяют количеств. соотношение фаз.

Чугуны. Содержат обычно более 2% углерода. Его содержание в чугуне обусловлено хим. процессами, происходящими в домеиной печи (см. *Печи*) при выплавке. Плавят чугун из шихты, содержащей окускованный рудный концентрат, в присут. топлива (кокса) и флюсов (обычно $CaCO_3$, $MgCO_3$). Снизу в доменную печь вдувают горячий воздух, обогащенный кислородом. Образующиеся в печи CO_2, H_2 и твердый углерод последовательно восстанавливают содержащийся в руде Fe_2O_3 до Fe_3O_4, FeO и железа. Т-ра в горне печи, где скапливается жидкий чугун, достигает 1400–1500 °С. Флюсы, взаимодействуя с рудными компонентами, образуют шлак, в к-рый уходят вредные примеси S, P, излишки Mn, пустая порода и нек-рые цветные металлы. В процессе доменной плавки из шихты в чугун переходят Mn, Si, Cr, Ni, P и др. элементы, из кокса – сера. Восстановит атмосфера доменной печи способствует интенсивному насыщению Fe углеродом ($3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3C + CO_2$), в результате чего доменный чугун может содержать до 4,6% С.

По назначению доменные чугуны разделяют на передельные и литейные. Передельные чугуны, содержащие С > 4%, переплавляют на сталь в конвертерах, мартеновских или электрич. печах. Литейные чугуны, содержащие 2,4–3,8% С, применяют в машиностроении для изготовления чугунного литья.

В зависимости от степени графитизации литейные чугуны подразделяют на белый, половинчатый и серый; в зависимости от формы включений графита – на чугун с пластинчатым, шаровидным, вермикулярным (изогнутые пластинки) и хлопьевидным графитом; в зависимости от характера металлич. основы – на перлитный, ферритный, ферритно-перлитный; в зависимости от назначения на конструкционный и чугун со спец. св-вами; по хим. составу на легированный и нелегированный.

В белом чугуне избыточный углерод, не находящийся в твердом р-ре Fe, присутствует в связанном состоянии в виде цементита или т. наз. спец. карбидов (в легир. чугунах). Кристаллизация белых чугунов происходит при быстром охлаждении с образованием цементита и перлита. Белый чугун обладает большой твердостью и хрупкостью. Тот же чугун, быстро охлажденный только с поверхности (отбеленный), используют для изготовления деталей, работающих в условиях повыш. абразивного износа.

Для улучшения мех. св-в белого чугуна его подвергают графитизирующему отжигу, в результате чего цементит распадается, а образующийся графит приобретает форму хлопьев. Условия отжига: отливку выдерживают 10–12 ч при 1000 °С, охлаждают до 700 °С и выдерживают 20–30 ч. На графитизацию положительно влияют легирующие элементы Si, Ni, Cu, Al, Ti, CO, отрицательно – Cr, Mn, Mo и W, к-рые способствуют устойчивости цемеитита. Получающийся чугун носит назв. ковкого, обладает лучшей демпфирующей способностью, чем сталь, и меньшей чувствительностью к надрезам, пригоден для работ при низких т-рах. Мех. св-ва ковкого чугуна определяются структурой металлич. основы, кол-вом и степенью компактности включений графита. Наиб. высокими св-вами обладает перлитый ковкий чугун ($\sigma_{раст} \sim 600$ МПа) при относит. удлинении $\delta = 3\%$); повыш. пластичностью – ферритный. Ковкий чугун применяется в осн. в автомобиле-, тракторо- и сельхозмашиностроении.

В половиичатом чугуие, образующемся в результате неполной графитизации белого чугуна, углерод содержится в виде цементита и графита. Включения графита, приобретающие лепестковую или пластинчатую форму, являются концентраторами внутр. напряжений в металле. Обладает пониженной по отношению к белому чугуну твердостью и прочностью. Применяется в качестве фрикционного материала, работающего в условиях сухого трения (тормозные колодки), а также для изготовления деталей повыш. износостойкости (прокатные, бумагоделательные, мукомольные валки).

Серый чугун содержит включения графита пластинчатой формы. В зависимости от характера металлич. основы подразделяется иа перлитный, содержащий включения графита в перлите, ферритно-перлитный, с включениями графита на фоне участков своб. феррита и перлита, и ферритный, содержащий графитные включения на фоне своб. феррита. Наиб. высокой прочностью и твердостью ($\sigma_{изг} = 320$ МПа, НВ = 2000 МПа) обладает перлитый серый чугун; прочность ферритно-перлитного чугуна $\sigma_{изг} = 200$–250 МПа, ферритного ~ 200 МПа.

Перлитный серый чугун применяют для изготовления цилиндров, втулок и др. нагруженных деталей двигателей, станин и др.; для менее ответств. деталей применяют ферритно-перлитный и ферритный чугун.

Повышение мех. св-в серого чугуна достигается путем измельчения и сфероидизации графитных включений. Для этого проводится модифицирование чугуна: в жидкий чугун перед разливкой вводят в порошковом виде модификатор, напр. Mg, Ce, V. Ca и др., частицы к-рых служат центрами графитизации и способствуют образованию графита в виде мелких глобул, имеющих шаровидную форму. Такой модифицированиый, или высокопрочный, чугун обладает более высокими прочностными характеристиками ($\sigma_{изг} = 1000$ МПа, $\delta = 4\%$). хорошими литейными и технол. св-вами (жидкотекучесть. линейная усадка, обрабатываемость резанием). Применяется для замены стальных кованых деталей (коленчатые валы двигателей, компрессоров и др.), деталей из ковкого или обычного серого чугуна, а также во мн. областях машиностроения.

В пром-сти выплавляют также легир. чугуны со спец. физ.-хим. св-вами, иапр. коррозионностойкие чугуны, легированные Ni и Cu; кислотоупорные и щелочеупорные, легированные Cr и Ni; жаростойкие, легированные Al, Si, Mo; антифрикционные, легированные Si, Mn, Cr и Cu. Получают обычно легир. чугуны спец. доводками в ковше, электропечах и вагранках (термич. обработка, добавление ферросплавов и др.).

Стали. Содержат менее 1,5 2% углерода. Осн. способы произ-ва стали кислородно-конвертерный, мартеновский и электросталеплавильный. Нанб. прогрессивные – кислородно-конвертерный и электросталеплавильный; объем мирового произ-ва стали, выплавленной этими способами, неуклонно растет

Кислородно-коивертерный способ позволяет выплавлять сталь широкого сортамента, использовать в шихте металлич. лом и сократить продолжительность плавки. Емкость для выплавки стали – конвертер представляет собой ретортообразный резервуар, футерованный доломитовыми и магнезитовыми материалами; оснащен поворотным механизмом, позволяющим разливать сталь. Конвертер через горловину заливают жидким чугуном, к-рый продувается сверху или через днище смесью кислорода с воздухом, прир. газом, нефтепродуктами. После загрузки шихты (железного лома, рудного концентрата, флюсов) в конвертер через горловину вдвигают водоохлаждаемую фурму и через нее на пов-сть расплава подается чистый кислород. Происходит интенсивное окисление Fe и обильное образование FeO, к-рый активно взаимод. с углеродом и примесями (Si, Mn, P), окисляя их и восстанавливаясь в Fe

Шихтовые материалы при мартеновской плавке – передельный чугун (в твердом или жидком состоянии), рудный концентрат, стальной лом (скрап); флюсы: при основном процессе – известняк, при кислом – кварцевый песок. Тип процесса определяется качеством исходных материалов; руду, загрязненную P, S, плавят в «основной» печи, футерованной магнезитовым или магнезитохромовым кирпичом, руду более высокого качества – в «кислой» печи, футерованной доломитовым кирпичом.

Плавка стали из передельного чугуна и скрапа – окислит. процесс. Во время плавления шихты происходит окисление Fe и примесей. Образующийся FeO активно взаимод. с углеродом по р-ции $FeO + C \rightarrow CO + Fe$, вследствие чего содержание углерода в металле снижается. Для интенсификации окисления в металлич. ванне и горения топлива воздушное дутье обогащают кислородом. Однако образующееся при этом избыточное кол-во FeO в конце плавки нежелательно, т. к. кислород является вредной примесью в металле. Для удаления кислорода производят раскисление расплавл. стали с помощью Al, ферромарганца и ферросилиция. В зависимости от степени раскисления различают кипящую, полуспокойную и спокойную (полностью раскисленную) сталь.

Мартеновский способ менее экономичен, чем конвертерный и электросталеплавильный.

Широкое применение в черной металлургии получила выплавка стали в дуговых и индукционных электропечах, что позволяет выплавлять сталь со значительно меиьшим содержанием в расплаве FeO, точно дозировать шихту при выплавке качеств. сталей, осуществлять плавку в вакууме, под высоким давлением, получать более высокие т-ры расплава; метод экономичен.

Шихта для плавки стали в электропечах обычно содержит стальной лом, металлизов. окатыши, ферросплавы, чугун и флюсы. Окисление примесей происходит вследствие продувки жидкого металла кислородом. Для получения стали повыш. качества применяют разл. способы ее послед. рафинирования: электрошлаковый переплав, вакуумно-дуговой переплав, вакуумно-индукционную плавку, плазменно-дуговой переплав, электроннолучевую плавку, внепечное рафинирование в ковше, рафинирование стали продувкой инертными газами. Металлизов. окатыши, частично заменяющие чугун, получают обычно прямым восстановлеиием Fe из руд с помощью CO, H_2 и пылевидного каменного угля в результате т. наз. процессов внедоменной металлургии.

Существенное значение для качества выплавленной стали имеют процессы ее разливки, формирования слитка и послед. его прокатки. Прогрессивным направлением является непрерывная разливка стали и совмещение ее с прокаткой, что позволяет получать более качеств. прокат с меньшими потерями.

Св-ва сталей, как и чугунов, определяются св-вами и количеств. соотношением фаз, присутствующих в сплаве. Сталь, содержащая 0,8% C, наз. эвтектоидной, менее 0,8% C – доэвтектоидной и более 0,8% C заэвтектоидной. Структура доэвтектоидной стали в равновесном состоянии

состоит из участков феррита и перлита, эвтектоидной – из участков перлита, заэвтектоидиой – из участков перлита и вторичного цементита в виде сетки или мелких глобул. С повышением содержаиия углерода в стали до 0,9% ее твердость и прочность возрастают, при дальнейшем увеличении содержания углерода прочность сиижается, твердость же продолжает расти.

Для улучшеиия мех. св-в стали ее подвергают термич. и химико-термич. обработке, а в нек-рых случаях – сочетанию пластич. и термич. обработки (термомех. обработке). Выбор условий термич. обработки проводится с помощью диаграмм изотермич. превращения переохлажденного аустенита, к-рые строятся для каждой конкретиой стали и характеризуют время и характер распада переохлажденного аустенита в зависимости от т-ры переохлаждеиия. Критич. точки A_1 для сталей с любым содержанием углерода иаходятся на линии PSK диаграммы Fe–C и соответствуют превращению перлита в аустенит и обратно, критич. точки A соответствуют завершению превращения феррита в аустенит для доэвтектоидиой стали, точки A_{C_m} иа линии SE – завершению превращения вторичного цемеитита в аустенит для заэвтектоидиой стали.

Осн. виды термич. обработки стали – отжиг, нормализация, закалка, отпуск. Отжиг подразделяется на отжиг I и II рода. Отжиг I рода не связан с фазовыми перекристаллизациями стали и проводится в аустенитном состоянии при высоких т-рах и длит. выдержках, необходимых для выравиивания концеитрационных иеоднородностей, разл. рода ликваций (диффузионный отжиг), или при т-рах несколько ниже критич. точки A_1 – для протекания процесса рекристаллизации и сиятия наклепа после холодиой пластич. деформации (рекристаллизациоиный отжиг). Отжиг II рода заключается в нагреве стали выше критич. точек, т. е. перекристаллизации, выдержке, медленном охлаждении с выдержкой в процессе охлаждения при 650–680 °С для сфероидизации пластинчатого цементита с послед. охлаждением до комнатиой т-ры. Такой отжиг приводит сталь в равновесное состояние, смягчает ее, улучшает обрабатываемость резанием. Нормализация заключается в нагреве стали до однофазного аустенитиого состояния, выдержке и охлаждении на воздухе. При нормализации достигается измельчение структуры, повышеиие сопротивления стали хрупкому разрушению, улучшение ее мех. обрабатываемости. Закалка доэвтектоидной стали заключается в нагреве сплава до однофазного аустенитиого состояния; заэвтектоидной – в нагреве до двухфазного состояния (аустенит + вторичиый цементит) с выдержкой до прогрева и быстрым охлаждением в воде или масле. Закалка проводится с целью придания стали высокой твердости и прочности, что связаио с образованием в стали мартенсита, представляющего собой пересыщеиный твердый р-р С в α-Fe. При закалке в стали возникают большие внутр. напряжения, повышается ее прочность и твердость. После закалки для повышения вязкости и пластичности стали, снижения внутр. напряжений и твердости применяют отпуск стали, заключающийся в нагреве до т-ры ниже критич. точки A_1, выдержке при этой т-ре с послед. охлаждеиием с заданной скоростью. При отпуске происходит распад мартенсита, остаточиого аустенита, выделение и коагуляция карбидов. К отпуску прибегают для достижения необходимого комплекса мех. св-в, гл. обр. наилучшего сочетания прочиости и пластичности, а также для устранения внутр. напряжений, возникающих при закалке. Совмещение закалки стали с высоким отпуском, применяемое для конструкционных сталей, наз. улучшением; при этом достигается оптим. сочетание прочиости и вязкости стали.

Для повышеиия твердости и износостойкости поверхностного слоя стальных изделий, увеличения контактной выносливости их подвергают нек-рым видам химико-термич. обработки – поверхностному насыщению стали углеродом (цементация), азотом (азотирование), бором (борирование), хромом (хромирование) и др. элементами, с послед. закалкой и отпуском.

Термомех. обработку стали применяют для повышения ее твердости и прочности при сохранении достаточно высокой пластичности и ударной вязкости. Различают высоко- и низкотемпературную обработки. При высокотемпературной обработке пластич. деформацию проводят в аустенитном состоянии с послед. закалкой; при низкотемпературной – сталь нагревают до аустенитного состояния, охлаждают до т-р, ниже т-р повыш. устойчивости переохлажденного аустенита, проводят пластич. деформацию и быстрое охлаждение. При термомех. обработке обычно происходит измельчение структуры сплава (зерна, мартенсита, карбидов).

В зависимости от содержания С и легирующих элементов стали разделяют на углеродистые и легированные. В углеродистых сталях кроме углерода обычно содержится до 0,7% Mn, 0,37% Si, 0,04% S и 0,035% P. Легированные стали по хим. составу разделяют на низколегированные с общим содержанием легирующих элементов до 2,5%, среднелегированные – от 2,5 до 10% и высоколегированные – выше 10%.

По отношению к углероду легирующие элементы в Ж. с. можио разделить на элементы, не образующие карбидов (Ni, Si, Co, Al и Cu), и карбидообразующие элементы (Cr, Mn, W, Mo, V, Ti, Nb, Ta и Zr). По степени возрастающего сродства к углероду легирующие элементы располагаются в ряд: Mn < Cr < W < Mo < Ta < V < Zr < Ti < Nb. В сталях могут образовываться как простые, так и сложные карбиды этих элементов, напр. Fe_2W_2C, WC, W_2C, Mo_2C, $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6Cr_3C_2$.

В зависимости от осн. легирующего элемента различают хромистые, кремнистые, марганцовистые, никелевые, хромоникелевые, молибденовые и вольфрамовые стали.

По структуре, полученной при охлаждеиии на воздухе из аустенитного состояния, различают стали перлитного, мартенситного, аустенитного, ферритного и ледебуритного классов. К перлитному классу относят углеродистые и малолегир. стали, к остальным – легированные.

Легир. стали маркируются обычно буквенно-цифровыми обозначениями. Легирующие элементы обозначают русскими заглавными буквами: Mn – Г; Si – С; Cr – Х; Ni – Н; W – В; V – Ф; Ti – Т; Mo – М; Co – К; Al – Ю; Cu – Д; B – Р; Nb – Б; P – П; перед буквами дается содержание углерода; если содержание углерода равно 1,0%, цифра в марке не ставится. При содержании легирующего элемента > 1,5% после заглавной буквы соответствующего элемента указывают его содержание в целых процентах. В нек-рых случаях перед маркой легир. сталей буквами указывают области их применения.

Различают стали общего назначения, автоматные, конструкционные (углеродистые и легированные), инструментальные (углеродистые и легированные), быстрорежущие и др.

Стали общего назначения относятся к доэвтектоидным углеродистым сталям. Используются без термич. обработки или после нормализации и закалки.

Автоматные стали содержат повыш. кол-во фосфора (<0,1%), характеризуются хорошей мех. обрабатываемостью и повыш. хрупкостью. Хорошо обрабатываются резанием; применяются для изготовления деталей, работающих при невысокой ударной нагрузке и малых коэф. трения.

Конструкционные углеродистые стали применяют без термообработки или после нормализации и улучшения для изготовления деталей, не испытывающих больших нагрузок. Конструкционные легир. стали подразделяют на цемеитируемые и улучшаемые. Первые подвергают цементации – насыщению с поверхности углеродом с послед. полиой закалкой и низким отпуском, вторые – улучшению (закалке и высокому отпуску). Пружинно-рессорные стали, легированные Si, обладают высоким пределом упругости (предел пропорциональности ≃ 1500 МПа); их термич. обработка – закалка и средний отпуск.

Инструментальиые углеродистые и легир. стали предназначены для изготовления режущих, измерительных и штамповых инструментов, обладающих высокой твер-

достью, износостойкостью, достаточной ударной вязкостью, прочностью, теплостойкостью. Для режущего инструмента, работающего при небольших скоростях резания, примеияют углеродистые заэвтектоидные стали, а также легированные хромокремнистые, хромовольфрамомарганцовистые и др. инструментальные стали. Последние обладают большей прокаливаемостью и теплостойкостью, меньшей хрупкостью, чем углеродистые. Для холодных штампов используют легированные доэвтектоидные стали (хромоиикельмолибденовые, хромоникельтитановые и др.), для инструментов холодного деформироваиия высокохромистые стали ледебуритного класса, содержащие 12% Cr, для ииструментов холодного выдавливания – сложнолегир. стали с содержанием С 0,75%, для ииструментов горячего деформирования – сложнолегир. электростали, содержащие 0,4–0,6% С.

Быстрорежущие стали применяют для изготовления разнообразного режущего инструмеита, работающего при высоких скоростях резания. Они обладают высокой теплостойкостью, твердостью, изиосостойкостью, высокой прокаливаемостью. Широко применяют сложнолегир. быстрорежущие стали, содержащие W, Mo, Co, Cr, V и др. элементы; содержание в них углерода ок. 0,9%. Наиб. часто применяемая быстрорежущая сталь содержит 5–6% W.

Быстрорежущие стали относятся к сталям ледебуритного класса, т. к. благодаря высокому легироваиию в них сохраняются первичные карбиды, образовавшиеся при кристаллизации. Термич. обработка таких сталей состоит из высокотемпературной закалки в масле и трехкратного высокого отпуска.

К жаропрочным сталям относят высоколегир. стали, содержащие Cr (0,4 14%), Ni (8 34%), Mo (0,4 0,8%), W (0,5 2%), V (0,15 0,40%). Жаропрочиость сплава связана с тугоплавкостью осн. металла, наличием в сплаве твердого р-ра и дисперсной упрочняющей фазы. Жаропрочные стали подразделяют на стали для низких и средиих т-р стали ферритного класса, и повыш. т-р (700 750 °С) стали аустенитного класса. Высокохромистые жаропрочные стали подвергают закалке при 1000 1060 °С в масле и высокому отпуску Для работы при т-рах 800 °С применяют обычио сплавы на основе никеля (см. *Жаропрочные сплавы*).

Коррозионностойкие (нержавеющие) стали стойки против разрушения в хим. агрессивных средах (к-тах, щелочах). Осн. легирующий элемент этих сталей Cr Хромистые нержавеющие стали разделяют на: 1) мартенситные стали, легированные Cr (12 18%) и содержащие до 0,4% С; обладают высокими мех. св-вами; 2) ферритные высокохромистые (16 30% Cr) стали; обладают высокой коррозиоиной стойкостью и пониж. мех. св-вами; 3) аустенитные стали, легированные Cr (12 30%) и Ni (7 20%); обладают высоким пределом ползучести; применяются для работ при т-рах до 700 °С. Термич. обработка хромистых нержавеющих сталей заключается в двойном отжиге или закалке, обработке холодом и старении (длит. выдержка при т-рах, соответствующих отпуску).

Электротехнические стали (траисформаториая и динамная) обладают высокой магн. проницаемостью и малыми потерями при перемагничивании; применяются обычно в виде листа и служат для изготовлеиия разл. магнитопроводов. Осн. легирующий элемент электротехн. сталей Si; содержание его в траисформаторной стали 4%, в динамиой до 2,5%. В связи с большим содержанием Si и малым содержанием углерода трансформаторная сталь является сталью ферритиого класса. С помощью отжига после холодной или горячей прокатки добиваются получения ребровой или кубич. текстуры этой стали, что значительно повышает ее электротехи. св-ва.

Сплавы с особыми физико-химическими свойствами. К ним отиосят нек-рые виды стали и сплавы с высоким (до 50%) содержанием разл. элементов. Среди первых наиб. примеиение находят износостойкие стали аустенитного класса с высоким содержанием Mn (> 13%). Они обладают высоким сопротивлением износу и повыш. прочностью при довольно низкой твердости (напр., сталь Гадфильда). Такое необычное сочетание противоположных св-в объясняется способностью стали самоупрочияться под нагрузкой. Вторую группу составляют сплавы, обладающие спец. св-вами (табл. 1).

Ферросплавы используют в процессе произ-ва Ж. с. в качестве промежут. шихтовых материалов для легирования и раскисления стали, чугуна и нек-рых др. сплавов. Наиб. распространение получили ферросилиций, ферромарганец, феррохром и др.

Легирующее действие того или иного ферросплава на сталь заключается в растворении легирующего элемента в Fe или хим. взаимод. его с цементитом, в результате чего в стали образуются твердые р-ры замещения и карбиды соответствующих металлов разл. типа (M_3C, MC, M_2C, M_7C_3, M_6C и др.). Для произ-ва ферросплавов обычио используют

Табл. 1 **СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Сплав	Содержание элементов, % по массе								
	Ni	Co	Al	Cu	Si	Mn	Cr	C	Др. элементы
Сплавы с малым тепловым расширением									
Инвар	34,5 36,0	0 5,5		0 0,3	0,25 0,3	0,3 6,5	0 0,5	0,05 0,11	
Суперинвар	30 34	4 6			0,3	0,4	0,1	0,03	
Платинит	42,5 44			0,1	0,3	0,3		0,03	S (0,02), P (0,02)
Сплавы с постоянным модулем упругости									
Элинвар	38				0,3	0,45	7		W (2)
Магнитотвердые сплавы									
Хромистые стали «Ех»		5					8	1	W (5), Mo (1,2)
Альни	24 28		10,8 13,0	3,0 8,2					Ti (0,2 0,3)
Альнико	14,0 14,5	34,5 35,5	6,8 7,2	3,3 3,7					Ti (0,2 8,0), Nb (0,8 1,1)
Магнико	12 15,5	23,5 26,0	7,5 9,0	2 4,5					
Альсифер			5,2 5,6		9,4 9,8				Cl (0,005 0,08)
Магнитомягкие сплавы									
Трансформаторная сталь	0,06		0,01	0,1	2,8 4,3	0,07	0,03	0,002	
Немагнитные аустенитные стали									
Сталь	20 24					3 5		0,4 0,6	
Сплавы с высоким электросопротивлением									
Фехраль			3,5 5,5		1 7	0,7	12,0 15,0		
Сплавы с заданным коэф термич расширения									
Ковар	28 29	17 18			0,3	0,02		0,03	S (0,02), P (0,02)

руды необходимых элементов, содержащие железо. Способы выплавки ферросплавов: электротермический, электросиликотермический, металлотермический и доменный (табл. 2).

Табл. 2.–СОСТАВ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕРРОСПЛАВОВ

Сплав	Исходный материал	Содержание осн. элемента, %	Осн способ получения
Ферромарганец	Марганцевые руды ($MnCO_3$, $MnSiO_3$)	75–95	Электротермический
Ферросилиций	Кварцит (SiO_2)	до 90	Электросиликотермический
Феррохром	Хромит ($FeO\ Cr_2O_3$)	до 75	Доменный, электротермический
Ферроникель	Никелевые руды (NiO)	до 50	Электротермический
Ферротитан	Рутил (TiO_2), ильменит ($FeTiO_3$)	до 80	Электротермический
Феррованадий	Ванадия хлорид (VCl_3), титановые руды, фосфаты, бокситы	до 80	Электротермически
Ферровольфрам	Вольфрамит [$(FeOMnO)WO_3$], шеелит ($CaWO_4$)	до 90	Электротермический
Ферромолибден	Молибдит ($xFe_2O_3 \cdot yMoO_3 \times \times zH_2O$)	до 70	Металлотермический

Историческая справка. Ж. с. как материал, используемый человеком, имеют многовековую историю Еще в сер. 2-го тыс. до н. э. человек научился восстанавливать железные руды нагреванием с древесным углем, получая т. наз. сыродутное железо – ковкое и высокопластичное, почти не содержащее углерода. Из полученной таким образом заготовки («губки») выковывали разл. изделия.

Первые сведения о чугуне относятся к 6 в. до н. э. В Китае из высокофосфористых железных руд получали низкоплавкий чугун с высоким содержанием Р (0,8–0,9%), из к-рого отливали разл. изделия. Античным металлургам чугун был известен в 4–5 вв. до н. э. Произ-во чугуна в Европе началось в 14 в. с появлением первых небольших печей (домниц). В России произ-во чугуна началось в 16 в ; при Петре I Россия по выпуску чугуна превзошла все страны. В 18 в. появление печей для плавки литейного чугуна и лома (вагранок) положило начало независимому существованию чугунолитейного произ-ва на машиностроит. заводах. В нач. 19 в. начинается произ-во ковкого чугуна, в сер. 20 в.–легированного.

Для получения литой стали древние мастера применяли расплавление мелких кусков чугуна и стали в огнеупорных тиглях (тигельная плавка). Такая плавка позволяла производить высококачеств. сталь особой структуры (узорчатая сталь), обладающую высокой твердостью и упругостью,– булат, применяемый для изготовления холодного оружия исключит. стойкости и остроты. Тигельный процесс просуществовал до нач. 20 в. В кон. 18 в. стало использоваться пудлингование – процесс передела чугуна в мягкие малоуглеродистые стали, получающиеся в тестообразном состоянии на поду пламенной отражательной (пудлинговой) печи. Предложенные во 2-й пол. 19 в. Г. Бессемером и П. Мартеном конвертерный и мартеновский способы выплавки Ж. с. позволили начать массовое произ-во литой стали. В кон. 19 в. начала применяться выплавка в электропечах. До сер. 20 в. главенствующее положение среди способов произ-ва стали занимал мартеновский процесс, на долю к-рого приходилось ок. 80% выплавляемой в мире стали. С 50-х гг. резко возросла роль кислородно-конвертерного способа.

Произ-во стали в мире составляет 90–95% произ-ва всех металлов. Мировое произ-во стали ок. 700 млн. т/год (1984).

Лит Бокштейн С З , Строение и свойства металлических сплавов, М , 1971, Гуляев А П , Чистая сталь, М , 1975, Пикеринг Ф , Физическое металловеденне и разработка сталей, пер с англ , М , 1982, Металловедение и термическая обработка стали Справочник под ред М П Бернштейна и А Г Рахштадта, 3 изд , т 1–3, М , 1983, Блантер М Е , Теория термической обработки, М , 1984, Гуляев А П , Металловедение, 6 изд , М , 1986, Новиков И И , Теория термической обработки металлов, 4 изд., М , 1986

Б Г. Сазонов, Ю Б Сазонов.

ЖЕЛЕ́ЗА СУЛЬФА́ТЫ. Сульфат железа(II) $FeSO_4$– бесцв. очень гигроскопичные кристаллы (см. табл.); раств. в воде. Из водного р-ра при т-рах от –1,82 до 56,8 °С кристаллизуется гептагидрат, в интервале 56,8–64 °С – тетрагидрат, выше 64 °С – моногидрат.

Гептагидрат $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (техн. назв.–железный купорос, в природе – минерал мелантерит) – голубовато-зеленые кристаллы; раств. в воде (14,91% по массе $FeSO_4$ при –1,8 °С, 21,01% при 20 °С, 35,06% при 56,7 °С), метаноле, этаноле, глицерине; при нагр. на воздухе в результате дегидратации и окисления гептагидрата образуются $FeSO_4 \times \times H_2O$, $FeSO_4$, $Fe(OH)SO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, Fe_2O_3 и SO_3. Тетрагидрат $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ – зеленые кристаллы, моногидрат $FeSO_4 \cdot H_2O$ – бесцв. кристаллы. Водный р-р $FeSO_4$ – восстановитель во мн. р-циях. $FeSO_4$ образует аддукты с NO – $(FeSO_4)_x \cdot (NO)_y$, метанолом – $FeSO_4 \times \times 1{,}5CH_3OH$, анилином – $FeSO_4 \cdot 2C_6H_5NH_2$. Известны также комплексы с 2,2′-дипиридилом $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$, фенантролином $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]SO_4$, аминами. Из р-ра, содержащего сульфаты Fe(II) и NH_4^+, кристаллизуется двойной сульфат $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (соль Мора) – сине-зеленые кристаллы, устойчивые на воздухе.

Безводный $FeSO_4$ получают прокаливанием пирита FeS_2, дегидратацией гептагидрата в вакууме или в среде H_2, кристаллогидраты – из травильных р-ров металлообрабатывающих заводов, а также из сбросных р-ров титанового произ-ва. $FeSO_4$ – компонент электролита в гальванотехнике, консервант древесины, фунгицид; его используют также для получения пигментов, как реагент для обнаружения NO_3^-, MnO_4^-, Ce^{4+}, антианемич. ср-во, восстановитель.

Сульфат железа(III) $Fe_2(SO_4)_3$ – светло-желтые очень гигроскопичные кристаллы; раств. в воде, ацетоне, не раств. в этаноле. Из водного р-ра кристаллизуется в виде кристаллогидратов $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, где $n = 12, 10, 9, 7, 6, 3$. Нонагидрат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ – желтые кристаллы; в природе – минерал кокимбит; раств. в воде (440 г в 100 г воды

СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВ ЖЕЛЕЗА

Показатель	$FeSO_4$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeSO_4\ 4H_2O$	$FeSO_4\ H_2O$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3\ 9H_2O$
Сингония	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная**	Гексагональная
Параметры элементарной ячейки						
a, нм	0,525	1,402	0,5979	0,7624	0,8296	1,085
b, нм	0,798	0,650	1,364	0,7468	0,8515	
c, нм	0,659	1,101	0,798	0,7123	1,160	1,703
β, град	—	105,57	90,43	115,86	90,5	
Число формульных единиц в ячейке	4	4	4	4	4	
Пространств. группа	*Cm/cm*	$P2_1/c$	$P2_1/m$	*A2/a*	$P2_1/m$	
Т. пл., °С	ок 700 °С*	64	–		выше 600 °С*	
Плотн., г/см³	3,14	1,898			3,097	2,1
C_{298}^0, Дж/(моль·К)	100,7	394,9				
$\Delta H_{обр}^{298}$, кДж/моль	-923,2	–3014			–2605	
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	107,6	409,5			259,2	

* Т-ра разложения. ** Известна также гексагон. модификация

при 20 °С), этаноле, гидразине, не раств. в ацетоне. В водных р-рах сильно гидролизован. $Fe_2(SO_4)_3$ образует с NH_3 аммиакат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12NH_3$, с сульфатами щелочных металлов и аммония – квасцы $M^IFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, а также комплексные сульфаты состава $M^I_3[Fe(SO_4)_3] \cdot 3H_2O$ При нагр нонагидрат превращ. при 98 °С в тетрагидрат, при 125 °С – в моногидрат и при 175 °С – в безводный $Fe_2(SO_4)_3$, к-рый выше 600 °С разлагается на Fe_2O_3 и SO_3. Сульфат Fe(III) получают прокаливанием FeS_2 с NaCl на воздухе, р-р $Fe_2(SO_4)_3$ – взаимод Fe_2O_3 с 75–80%-ной H_2SO_4. Применяют $Fe_2(SO_4)_3$ для декапирования нержавеющих аустенитных сталей, сплавов Cu с Al, как компонент электролита в гальванотехнике, р-ра в гидрометаллургии Cu, для получения квасцов, пигмента Fe_2O_3, как коагулянт при очистке воды, протраву при крашении.

Лит Рипан Р, Четяну И, Неорганическая химия, т 2, М, 1972, с 511, 526, Позин М Е, Технология минеральных солей, 4 изд, ч 1, Л, 1974, с 694–707 *В П Данилов*

ЖЕЛЕ́ЗА СУЛЬФИ́ДЫ. Моносульфид FeS – коричневые или черные кристаллы; нестехиометрич. соед, при 743 °С область гомогенности 50–55,2 ат. % S. Существует в неск. кристаллич. модификациях – α′, α″, β, δ (см. табл.); т-ра перехода α′ → β 138 °С, ΔH^0 перехода 2,39 кДж/моль, т-ра перехода β → δ 325 °С, ΔH^0 перехода 0,50 кДж/моль; т. пл. 1193 °С (FeS с содержанием S 51,9 ат. %), $\Delta H^0_{пл}$ 32,37 кДж/моль; плотн. 4,79 г/см³; для α-FeS (50 ат. % S) C^0_p 50,58 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ – 100,5 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 100,9 кДж/моль; S^0_{298} 60,33 Дж/(моль·К). При нагр в вакууме выше ~ 700 °С отщепляет S, давление диссоциации $\lg p$ (в мм рт. ст.) = – 15695/T + 8,37. Модификация δ парамагнитна, α′, β и α″ – антиферромагнитны, твердые р-ры или упорядоченные структуры с содержанием S 51,3–53,4 ат % – ферро- или ферримагнитны. Практически не раств. в воде (6,2 10^{-4}% по массе), разлагается в разб. к-тах с выделением H_2S. На воздухе влажный FeS легко окисляется до $FeSO_4$. Встречается в природе в виде минералов пирротина (магнитный колчедан $FeS_{1-1,14}$) и троилита (в метеоритах). Получают нагреванием Fe с S при ~ 600 °С, при действии H_2S (или S) на Fe_2O_3 при 750–1050 °С, р-цией сульфидов щелочных металлов или аммония с солями Fe(II) в водном р-ре Применяют для получения H_2S; пирротин м. б. использован также для концентрирования цветных металлов.

Дисульфид FeS_2 – золотисто-желтые кристаллы с металлич блеском, область гомогенности ~ 66,1–66,7 ат. % S. Существует в двух модификациях: ромбической (в природе – минерал марказит, или лучистый колчедан) с плотн. 4,86 г/см³ и кубической (минерал пирит, или железный или серный колчедан) с плотн. 5,03 г/см³, т-ра перехода марказит → пирит 365 С, т пл 743 °С (инконгруэнтно). Для пирита. C^0_p 62,22 Дж (моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ – 163,3 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 151,94 кДж моль S^0_{298} 52,97 Дж/(моль·К), обладает св-вами полупроводника, ширина запрещенной зоны 1,25 эВ. $\Delta H^0_{обр}$ марказита – 139 8 кДж/моль. При нагр. в вакууме диссоциирует на пирротин и S Практически не раств в воде, разлагается HNO_3 На воздухе или в O_2 сгорает с образованием SO_2 и Fe_2O_3 Получают прокаливанием $FeCl_3$ в токе H_2S. Прир FeS_2 – сырье для получения S, Fe, H_2SO_4, сульфатов Fe, компонент шихты при переработке марганцевых руд и концентратов, пиритовые огарки используют при выплавке чугуна; кристаллы пирита – детекторы в радиотехнике.

Ж. с. Fe_7S_8 существует в моноклинной и гексагональной модификациях; устойчив до 220 °С. Сульфид Fe_3S_4 (минерал смитит) – кристаллы с ромбоэдрич. решеткой Известны Fe_3S_4 и Fe_2S_3 с кубич. решетками типа шпинели, малоустойчивы.

Лит Самсонов Г В, Дроздова С В, Сульфиды, М, 1972, с 169 90, Ванюков А В Исакова Р А, Быстров В П, Термическая диссоциация сульфидов металлов А-А, 1978, Абишев Д Н, Пашинкин А С Магнитные сульфиды железа А А, 1981 *И Н Один*

ЖЕЛЕ́ЗА ФОСФА́ТЫ Ортофосфат Fe(II) (в природе – минерал графтонит) $Fe_3(PO_4)_2$ – кристаллы (см. табл.), получают осаждением из водных р-ров $FeSO_4$ фосфатом Na при 60–80 °С с послед обезвоживанием образующихся кристаллогидратов. Кристаллизуется из водных р-ров в форме октагидрата $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ (в природе – миерал вивианит), к-рый при нагр. превращ. в тетрагидрат $Fe_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$, полностью обезвоживается при 180 °С. Известны кислые фосфаты железа(II) – $FeHPO_4 \cdot nH_2O$, где n = 1,2, а также фосфаты $Fe^{II}_3Fe^{III}(PO_4)_3$ и конденсированные состава $Fe(PO_4)_2$. Все фосфаты Fe(II) при нагр. легко окисляются O_2 воздуха до фосфатов Fe(III); в воде не раств, раств. в минер. к-тах.

ХАРАКТЕРИСТИКА ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА

Показатель	$Fe_3(PO_4)_2 \times 8H_2O$	$Fe_3(PO_4)_2 \times 4H_2O$	$Fe_3(PO_4)_2$	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	
Цвет	Бледно-голубой				Розовый
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Ромбическая	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки					
a, нм	1,0039	1,045	0,881	1,005	0 532
b, нм	1,3388	0,465	1,1169	0,992	0,987
c, нм	0,4657	0,925	0,6145	0,874	0,869
β, град	104,3	100,55	99,6	—	~90
Число формульных единиц в ячейке	2	2	4	—	4
Пространств группа	*I2/m*	*P2₁/a*	*P2₁/c*	–	*P2₁/m*
Плотн, г/см²	2,58	—	—	2,58	2,74

Ортофосфат железа(III) $FePO_4$ – желтые кристаллы; низкотемпературная модификация при 600 °С переходит в гексагональную (a = 0,504 нм, c = 0,562 нм), выше 950 °С – в ромбическую типа штренгита; $\Delta H^0_{обр}$ – 1287,8 кДж/моль, ие раств. в воде, раств. в соляной и серной к-тах. Кристаллизуется из водных р-ров в виде дигидрата $FePO_4 \cdot 2H_2O$, к-рый обезвоживается выше 250 °С; в природе – минералы штренгит (ромбический) и меташтренгит (моноклинный). Получают взаимод NaH_2PO_4 с р-ром соли Fe(III). Образуется как защитное покрытие при фосфатировании стали и чугуна Кислый фосфат Fe(III) имеет состав $Fe(H_2PO_4)_3 \cdot 2H_2O$.

Известны конденсированные фосфаты железа(III) – $FeH_2P_3O_{10} \cdot nH_2O$, где n = 0,1,2, а также линейные и циклические состава $Fe(PO_3)_3$, в к-рых анион представляет собой циклы $P_4O^{4-}_{12}$ или $P_6O^{6-}_{18}$ либо имеет линейное цепочечное

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОДИФИКАЦИЙ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА

Показатель	α′-FeS	α″-FeS (52,16 ат % S)	β-FeS (при 180 °С)	δ-FeS (при 395 °С)	FeS_2		Fe_7S_8
Сингония	Гексагон	Гексагон	Гексагон	Гексагон	Кубич	Ромбич.	Моноклин *
Параметры, нм							
a	0,594	0,3437	0,345	0,3533	0,5405	0,4434	1,19108
b	–	–	—	—	—	0,5420	0,68673
c	1,1740	0,5741	0,573	0,5797	–	0,3385	2,27898
Число формульных единиц в ячейке	12	2	2	2	4	2	8
Пространств. группа	*P6₃/mmc*	*P6₃/mmc*	*P6₃/mmc*	*P6₃/mmc*	*Pa3*	*Pnnm*	*C2/c*

* β = 90,577°

строение $(PO_3)_\infty$. Циклич. полифосфаты при ~1000 °С превращаются в линейные, к-рые плавятся при 1250 °С с частичной потерей P_2O_5, а при дальнейшем нагревании при 1300–1400 °С дают смесь $Fe_4(P_2O_7)_3$ и линейного $Fe(PO_3)_3$.

Известны двойные ди- и тетрациклофосфаты соотв. $M^IFeP_2O_7$ и $M^IFe(PO_3)_4$, где M^I – щелочной металл.

Лит Корбридж Д., Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии, пер. с англ., М., 1982, с. 139–40, Лепилина Р. Г., Смирнова Н. М., Термограммы неорганических фосфатных соединений. Справочник, Л., 1984, с. 286–88, Comprehensive inorganic chemisty, ed. by J. C. Bailar, A. F. Trotman-Dickenson, v. 1, Oxf.–N. Y.–Toronto, 1973, p. 1042

Л. Н. Комиссарова, П. П. Мельников

ЖЕЛЕ́ЗА ХЛОРИ́ДЫ. Дихлорид $FeCl_2$ бесцв. кристаллы, желтеющие на воздухе вследствие окисления; кристаллич. решетка гексагональная ($a = 0{,}357$ нм, $c = 1{,}751$ нм, $z = 3$), т. пл. 677 °С, т. кип. 1026 °С, плотн. 3,162 г/см^3; ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (в мм рт. ст.) = $= 26{,}53 - 9475T^{-1} - 5{,}23\lg T$ (950 – 1299 К); C_p^0 76,29 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 342,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 43,04 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 126,48 кДж/моль; S^0_{298} 117,9 Дж/(моль·К). Раств. в воде (35,3% по массе при 7 °С, 38,4% при 20 °С, 48,3% при 96 °С), этаноле, ацетоне, не раств. в диэтиловом эфире. В водных р-рах слабо гидролизован. Из водного р-ра ниже 12,3 °С кристаллизуется гексагидрат, в интервале 12,3–76,5 °С тетрагидрат, выше 76,5 °С – дигидрат, к-рый при 120 °С переходит в моногидрат. Тетрагидрат $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ – прозрачные голубовато-зеленые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}591$ нм, $b = 0{,}717$ нм, $c = 0{,}844$ нм, $\beta = 112{,}17°$, пространств. группа $P2_1/c$), плотн. 1,937 г/см^3; обезвоживается в инертной атмосфере при 220 °С.

Безводный $FeCl_2$ при нагр. на воздухе окисляется до $FeCl_3$ и FeOCl. Восстанавливается сухим H_2 выше 300 °С до металла. Дихлорид к-та Льюиса. С NH_3 образует аммиакаты $FeCl_2 \cdot nNH_3$ ($n = 1,2,6,10$), с хлоридами щелочных металлов и аммония – комплексные хлориды, напр. $K[FeCl_3]$.

Безводный $FeCl_2$ получают при действии газообразного HCl на стружку Fe при 500 °С или восстановлением $FeCl_3$ водородом, р-р $FeCl_2$ – р-цией Fe с соляной к-той. Применяют $FeCl_2$ для получения $FeCl_3$, как катализатор в орг. синтезе, компонент антианемич. препаратов.

Трихлорид $FeCl_3$ – темно-красные кристаллы с зеленоватым оттенком, решетка гексагональная ($a = 0{,}606$ нм, $c = 1{,}741$ нм, $z = 6$), т. пл. 309 °С, т. кип. 320 °С, плотн. 2,898 г/м^3, $t_{крит}$ 650–700 °С, $p_{крит}$ 4,5–5,0 МПа, ур-ние температурной зависимости давления пара $\lg p$ (в мм рт. ст.) = 55,898 – $- 10754T^{-1} - 12{,}64\lg T$ (298–580 К), C_p^0 94,84 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 502,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 42,91 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 25,20 кДж/моль; S^0_{298} 142,3 Дж/(моль·К). В парах до 440 °С существует в виде димера Fe_2Cl_6, при 750 °С в избытке Cl_2 – в виде мономера. Раств. в воде (47,9% по массе при 20 °С, 84,26% при 100 °С), метиловом и этиловом спиртах, ацетоне, диэтиловом и диизопропиловом эфирах, хуже – в CS_2 и бензоле. В водных р-рах $FeCl_3$ гидролизован, продукты гидролиза – основные хлориды Fe и многоядерные гидроксокомплексы. Из насыщенных р-ров кристаллизуются кристаллогидраты $FeCl_3 \cdot nH_2O$, где $n = 2{,}0, 2{,}5, 3{,}5, 6{,}0$. Гексагидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ – желто-коричневые кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}189$ нм, $b = 0{,}705$ нм, $c = 0{,}599$ нм, $\beta = 100{,}5°$, $z = 2$, пространств. группа $C2/m$).

Безводный $FeCl_3$ при сильном нагревании в инертной атмосфере разлагается на $FeCl_2$ и Cl_2. В токе сухого H_2 выше 100 °С восстанавливается до $FeCl_2$, а при более высокой т-ре – до металла. Окисляет KI, $SnCl_2$, H_2S, Mg, Ca, Al и др. С Fe_2O_3 образует оксохлорид FeOCl. Трихлорид – жесткая к-та Льюиса. С NH_3 дает $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$ и др. аммиакаты, с пиридином $FeCl_3 \cdot 4C_5H_5N$, с этанолом $FeCl_3 \cdot 2C_2H_5OH$. С хлоридами металлов I и II групп и аммония образует комплексные хлориды, напр. $Na[FeCl_4]$.

Трихлорид встречается в природе в виде минерала молизита.

Безводный $FeCl_3$ получают при действии сухого Cl_2 на Fe при 400–500 °С или HCl на Fe_2O_3 при 500 °С, р-р $FeCl_3$ – хлорированием р-ра $FeCl_2$.

Трихлорид железа – исходное в-во для получения др. соед. Fe, хлорирующий агент; компонент тоирующих р-ров в фотографии, коагулянт при очистке воды; протрава при крашении тканей, катализатор и реагент в орг. синтезе; компонент р-ров для электрохим. окрашивания Al, травления печатных плат, реагент для обнаружения SCN^-, Sn^{2+}, H_2O_2, для определения фенолов и енолов.

Лит Фурман А. А., Неорганические хлориды, М., 1980, с. 382–402

В. П. Данилов

ЖЕЛЕ́ЗНАЯ ЛАЗУ́РЬ (милори, берлинская лазурь, парижская синяя), неорг. синий пигмент состава $Fe_4^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \times$ $\times xK_4[Fe(CN)_6]\ nH_2O$, где $x = 0{,}3–0{,}8$, $n = 12–24$. Получают совместным осаждением р-ров $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeSO_4$ (при молярном соотношении 1 : 1,2) при 20–90 °С. Выпавший осадок «белого теста» длительно кипятят в кислой среде, затем окисляют $KClO_3$ или $K_2Cr_2O_7$ при 50–70 °С. Получению Ж. л. промывают, сушат при 70–90 °С и размалывают либо с помощью ПАВ переводят в среду пленкообразователя. С повышением т-ры осаждения, продолжительности кипячения «белого теста» и кислотности среды увеличивается содержание K, и темная Ж. л. с бронзовым блеском переходит в светлую с более высокими пигментными св-вами (см. табл.).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕМНОЙ И СВЕТЛОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ ЛАЗУРИ

Характеристика	Темная	Светлая
Содержание, % по массе		
K	4,0	10,0
$Fe(CN)_6$	56,8	68,0
H_2O	11,9	2,5
Размер частиц, мкм	0,02–0,04	0,1–0,2
Уд. пов-сть, м^2/г	100–200	25–50
Плотн., г/см^3	1,92	1,80
Укрывистость, г/м^2	20	10
Маслоемкость, г/100 г	60	30

Ж. л. не раств. в воде, слабых к-тах, орг. р-рителях, легко разлагается слабыми основаниями до ферроцианида K и $Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Устойчива до 180 °С; при 280 °С разлагается с выделением HCN. Светостойка, обладает высокой красящей способностью и укрывистостью, трудно диспергируется, не обладает противокоррозионными св-вами. В смеси с желтыми пигментами дает широкую гамму зеленых цветов.

Применяют Ж. л. для произ-ва масляных, эмалевых, нитролаковых и др. красок, в т. ч. полиграфических. Непригодна для водоэмульсионных и др. красок, имеющих щелочную среду, и для окраски по известковой штукатурке. Вытесняется орг. фталоцианиновыми пигментами.

Неядовита, ПДК 10 мг/м^3.

Лит Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, 4 изд., Л., 1974, с. 481–98

П. И. Ермилов

ЖЕЛЕ́ЗНАЯ СЛЮ́ДКА, прир. или синтетич. неорг. пигмент серого цвета с частицами пластинчатой формы и зеркальным блеском, подобными слюде (отсюда назв. – слюдка). Прир. Ж. с. (минерал гематит) состоит из α-Fe_2O_3 (не менее 95% по массе, в синтетич. Ж. с. – до 99%) и примесей (указано макс. содержание в %): 3,7 SiO_2, 0,5 Al_2O_3, 0,2 CaO, 0,2 MgO, 0,2 H_2O, 0,75 водорастворимых солей. Плотн. 4,9 г/см^3, pH водной вытяжки 7,7, устойчива в к-тах и щелочах, термостойка до 800 °С (синтетич. Ж. с. – до 1100 °С), свето-, атмосферо- и коррозионностойка. Размер пластинок 5–60 мкм, толщина 2–5 мкм. При очень тонком измельчении изменяются форма частиц и цвет, а гематит превращ. в *железный сурик*.

Нетоксична, ПДК 6 мг/м^3.

Синтетич. Ж. с. получают 1) осаждением $Fe(OH)_2$ из р-ра $FeSO_4$ под действием NH_4OH в присут. зародышей с послед. длит. гидротермальной обработкой при 400–480 °С и давлении 50 МПа; 2) окислением магнетита с кристаллизацией в твердой фазе в среде флюсов, напр. хлоридов щелочных металлов.

Ж. с. применяют для изготовления грунтовок и красок на основе любых пленкообразователей для защитной окраски металлич. конструкций. Благодаря пластинчатой форме частиц Ж. с. придает покрытиям очень высокие защитные св-ва и долговечность (до 15–20 лет).

Лит.: Штерн М. А., Цибизов А. Н., «Лакокрасочные материалы и их применение», 1974, № 5, с. 21–23; Калинская Т. В. [и др.], там же, 1987, № 2, с. 4–5; «Farbe und Lack», 1984, Bd 90, № 9, S. 759–65, 818. *П. И. Ермилов.*

ЖЕЛЕ́ЗНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в качестве микроэлемента Fe – незаменимый элемент питания, необходимый растениям в течение всей жизни. Fe входит в состав мн. ферментов, участвующих в окислит.-восстановит. процессах в растит. организмах, способствует образованию хлорофилла. При недостатке Fe развивается хлороз листьев (приобретают желтую окраску), что резко замедляет рост растений, снижает их урожаи, а иногда приводит к гибели.

В почвах содержание Fe составляет 1–7% по массе, однако не везде доступность его растит. организмам одинакова. Особенно бедны усвояемыми формами Fe нейтральные и слабощелочные карбонатные почвы (черноземы, сероземы), на к-рых хлорозу подвержены плодовые семейства розоцветных, виноградники, нек-рые технические (масличная роза, хмель) и декоративные культуры. Для устранения хлороза в карбонатные почвы вносят Ж. у. Их применяют также при тепличном выращивании овощных, ягодных, садовых и др. культур с использованием искусств. субстратов – твердых защищенных грунтов (опилок, верхового торфа, гравия) в условиях гидропоники.

Наиб. распространенные Ж. у.: Fe-ДТПА (комплексонат Fe, диэтилентриаминопентаацетат Fe, антихлорозин) – выпускают в виде водного р-ра (2,0–2,5% Fe) или в порошковидной форме (не менее 11,5% Fe); цитрат железа $Fe_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 3H_2O$ (18,5% Fe); сульфат железа (железный купорос) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (20% Fe); хлорид железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (ок. 20% Fe).

Fe-ДТПА – универсальное удобрение для внесения в почву (10–30 кг/га в пересчете на Fe), опрыскивания растений (0,15–0,3%-ный водный р-р), с целью приготовления питат. р-ров для гидропоники (5–10 кг/га). Цитрат Fe используют обычно в теплицах (3–5 мг/л питат. р-ра), сульфат и хлорид Fe – только для некорневых подкормок (0,3–0,5%-ный водный р-р).

Лит.: Унанянц Т. П., Словарь-справочник по удобрениям, М., 1972, с. 56. См. также лит. при ст. *Микроудобрения.* *В. М. Чурбанов.*

ЖЕЛЕ́ЗНЫЙ СУ́РИК, прир. неорг. пигмент от светлого до темного красно-вишневого цвета. Представляет собой α-Fe_2O_3 75–95% по массе с примесями SiO_2, Al_2O_3; содержание влаги не больше 0,5%. Размер частиц 2–30 мкм (микронизированного – 0,2–4 мкм); плотн. 3,9 г/см^3; pH водной вытяжки 6,5–7,5; маслоемкость 15–25 г/100 г; укрывистость не более 20 г/м^2. Устойчив к действию р-ров щелочей, слабых к-т и орг. р-рителей. Обладает высокими свето-, атмосферо-, коррозионно- и термостойкостью. ПДК 6 мг/м^3.

Сырьем для изготовления Ж. с. служат железные руды – красные (гл. обр. гематит) и бурые железняки. После грубого размола и отделения пустой породы руду обжигают при 700 °С для удаления влаги, карбонатов и орг. соединений, подвергают тонкому размолу и сепарации и затем, если требуется, более мелкому измельчению в струйных мельницах с добавлением ПАВ.

Ж. с. – пигмент в красках для всех видов покрытий (как грунтовочных, так и покровных) со всеми видами пленкообразователей, а также наполнитель в пластмассах, керамике, стронт. материалах и изделиях (цветных бетонах, плитах и др.). Вытесняется более высокодисперсными синтетич. красными *железооксидными пигментами.*

П. И. Ермилов.

ЖЕЛЕ́ЗО (Ferrum) Fe, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 26, ат. м. 55,847. Состоит из четырех стабильных изотопов: ^{54}Fe (5,84%), ^{56}Fe (91,68%), ^{57}Fe (2,17%), ^{58}Fe (0,31%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $2{,}62 \cdot 10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронных оболочек $3d^64s^2$; степени окисления +2 и +3 (наиб. характерны), +1, +4, +6, +8; энергия ионизации при последоват. переходе от Fe^0 к Fe^{5+} 7,893, 16,183, 30,65, 57,79 эВ; сродство к электроиу 0,58 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,126 нм, ионные радиусы (в нм, в скобках указаны координац. числа) для Fe^{2+} 0,077 (4), 0,092 (6), 0,106 (8), для Fe^{3+} 0,063 (4), 0,079 (6), 0,092 (8).

Ж. – один из самых распространенных элементов в природе, его содержание в земной коре составляет 4,65% по массе. Известно св. 300 минералов, из к-рых слагаются месторождения железных руд. Пром. значение имеют руды с содержанием Fe св. 16%. Важнейшие рудные минералы Ж.: магнетит (магнитный железняк) Fe_3O_4 (содержит 72,4% Fe), гематит (железный блеск, красный железняк) Fe_2O_3 (70% Fe), гётит α-FeO(OH), или $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, лепидокрокит γ-FeO(OH) и гидрогётит (лимонит) $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ (ок. 62% Fe), сидерит $FeCO_3$ (48,2% Fe), ильменит $FeTiO_3$ (36,8% Fe). Наряду с полезными примесями – Mn, Cr, Ni, Ti, V, Co – железные руды содержат и вредные примеси – S, P и др. Ж. входит в состав прир. силикатов, значительные скопления к-рых могут иметь пром. значение для произ-ва Ж. или его соед. Различают след. осн. типы железных руд.

Бурые железняки – руды гидроксидов Fe(III) (главный минерал – гётит); содержат до 66,1% Fe (чаще 30–55%); имеют осадочное происхождение. Крупнейшие месторождения в СССР, во Франции, в Гвинее. Гематитовые руды, или красные железняки (главный минерал – гематит); содержат обычно 50–65% Fe. Для них характерно залегание богатых руд поверх мощных толщ бедных (30–40% Fe) магнетитовых кварцитов. Крупнейшие месторождения в СССР, США, Канаде, Бразилии, Венесуэле. Магнетитовые руды, или магнитные железняки (главный минерал – магнетит); содержат чаще всего до 45–60% Fe. Верх. горизонты магнетитовых рудных тел обычно частично окислены до гематита (полумартиты и мартиты). Крупнейшие месторождения в СССР и Швеции. Силикатные руды (25–40% Fe) осадочного происхождения, используемые для выплавки чугуна в ГДР, Югославии, ЧССР и ряде др. стран Европы, относятся к группе зеленых слюд-хлоритов. Главные минералы – шамозит $Fe_4(Fe, Al)_2[Al_2Si_2O_{10}](OH)_8$ и тюрингит $(Mg, Fe)_{3,5}Al_{1,5}[Si_{2,5}Al_{1,5}O_{10}](OH)_6 \cdot nH_2O$ – содержат до 42% Fe. Важнейшие месторождения в ГДР, Австрии и др.

Мировые разведанные запасы железных руд составляют 231,9 млрд. т, или 93 млрд. т в пересчете на Ж. (1980). По запасам железных руд (балансовым – св. 100 млрд. т) СССР занимает первое место в мире. Наиб. запасы железных руд (в млрд. т), кроме СССР, сосредоточены в Бразилии (34), Канаде (26), Австрии (21), США (17), Индии (13), ЮАР (9), Швеции (4,5) и во Франции (4).

Перспективно использование бедных Ж. горных пород и *железомарганцевых конкреций.* Мировые запасы последних оцениваются в 3000 млрд. т (1984).

В чрезвычайно редких случаях Ж. встречается в земной коре в составе минерала иоцита FeO (аналог к-рого в технике наз. вюститом), а также в виде самородного Ж. – метеорного и теллурического (земного происхождения). Теллурич. Ж. образуется в результате восстановления оксидов и сульфидов Ж. углеродом из железистой магмы и при подземных пожарах угля, контактирующего с пластами руды.

Ж. входит в состав гемоглобина.

Свойства. Ж. – блестящий серебристо-белый пластичный металл. При обычном давлении существует в четырех кристаллич. модификациях. До 917 °С существует α-Fe с объемноцентрир. кубич. решеткой ($a = 0{,}286645$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$); α-Fe ферромагнитно, но при 769 °С (точка Кюри) переходит в парамагн. состояние без изменения сингонии и др. св-в, кроме магнитных; ΔH^0 перехода 1,72 кДж/моль. Парамагн. Ж. (β-Fe) устойчиво в интервале 769–917 °С. В интервале 917–1394 °С существует γ-Fe с гранецентрир. кубич. решеткой (при 950 °С $a = 0{,}3656$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); ΔH^0 перехода $\beta \rightarrow \gamma$ 0,91 кДж/моль. Выше 1394 °С существует δ-Fe с объ-

емноцентрир. кубнч. решеткой (при 1425 °С $a = 0{,}293$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$); ΔH^0 перехода $\gamma \rightarrow \delta$ 0,63 кДж/моль. При высоких давлениях существует ε-Fe с гексагон. плотноупакованной решеткой, к-рое также образуется и при нормальном давленин при легировании Ж. рядом элементов. Ниже приводятся данные о физ. св-вах Ж. с общнм содержанием примесей не более 0,01%.

Т. пл. 1535 °С ($\Delta H^0_{пл}$ 16,6 кДж/моль), т. кип. 2750 °С ($\Delta H^0_{исп}$ 354,3 кДж/моль). Плотн. (в г/см³): α-Fe 7,87 (20 °С), 7,67 (600 °С); γ-Fe 7,59 (1000 °С); δ-Fe 7,409; жидкого Ж. 7,024 (1538 °С), 6,962 (1600 °С), 6,76 (1800 °С); ур-ние температурной зависимости плотности жндкого карбонильного Ж. (см. ниже): $d = 8{,}618 - 8{,}83 \cdot 10^{-4} T$ г/см³. Теплоемкость медленно увеличивается с ростом т-ры до 523 К, затем резко возрастает, достигая максимума в точке Кюри, после чего снижается; C^0_p 25,14 Дж/(моль·К); S^0_{298} 27,30 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимостн давлення пара: $\lg p$ (в мм рт. ст.) $= -19710/T - 1{,}27 \lg T + 13{,}27$ (1808–3023 К); температурный коэф. линейного расширения $12 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (298 К), ур-ние его температурной зависнмостн: $\alpha = 11{,}3 \cdot 10^{-6} + 17{,}6 \cdot 10^{-8} t - 1{,}68 \cdot 10^{-11} t^2$ °С$^{-1}$ (0–800 °С). Теплопроводность [Вт/(м·К)], 132 (100 К), 80,3 (300 К), 69,4 (400 К), 32,6 (1000 К), 31,8 (1500 К); для армко-Ж. (см. ниже) 74,7 (273 К), 72,8 (298 К), 67,6 (373 К). Для 99,99%-ного Ж. γ в атмосфере Не 1,72 Н/м (1535 °С); динамич. вязкость в ннтервале 1535–1700 °С изменяется от $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ до $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Для 99,99%-ного Ж. ρ 0,0327 мкОм·см (4,2 К), 9,71 мкОм·см (293 К), температурный коэф. ρ $6{,}51 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–373 К); т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 0,1125 К. Магн. проницаемость $1{,}45 \cdot 10^6$ (для монокристалла), магн. индукция насыщения 2,18 Тл; коэрцнтивная снла 5–6 А/м (для карбонильного Ж.).

Для особо чистого Ж. (< 10^{-7}% C + N, 10^{-5}% O, < 10^{-5}% S) $\sigma_{раст}$ 50 МПа, предел текучестн 20 МПа при скоростн деформацин $5 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$ н размере зерна 1 мм; ударная вязкость более 300 Дж/см²; т-ра перехода в хрупкое состояние −85 °С; для совершенных кристаллов («усов») $\sigma_{раст}$ 13,4 ГПа. Твердость по Моосу 4–5. Для отожженного образца относит. удлинение 40–50%, модуль сдвига 76,4–78,4 ГПа, твердость по Бринеллю 588–686 МПа.

Ж.–металл умеренной хнм. активности. Стандартный электродный потенциал Fe^{2+}/Fe^0 −0,447 В, Fe^{3+}/Fe^0 −0,037 В, Fe^{3+}/Fe^{2+} +0,771 В. Жидкое Ж. неограннченно растворяет Al, Cu, Mn, Ni, Co, Si, Ti, хорошо растворяет V, Cr и Pt, ограниченно–Mo, Sn, C, S, P, As, H_2, N_2, O_2,не растворяет Pb, Ag, Bi. С углеродом образует твердые р-ры внедрения–феррит и мартенсит с α-Fe, аустенит с γ-Fe. В *железа сплавах* углерод прнсутствует также в внде графита и цементита Fe_3C (см. табл.). В зависимостн от содержания С в Ж. различают: мягкое Ж. (< 0,2% С), сталь (0,2–1,7% С) н чугун (1,7–5% С).

В сухом воздухе при т-рах до 200 °С на пов-сти компактного Ж. образуется тончайшая оксидная пленка, защищающая металл от дальнейшего окисления. Выше 200 °С скорость коррозии Ж. увеличнвается, образуется слой окалины; внутр. зона ее состонт нз вюстнта Fe_xO ($x = 0{,}89$-$0{,}95$), поверх него лежит слой Fe_3O_4, затем Fe_2O_3. Ржавление Ж. (атм. коррозия) во влажном воздухе, особенно содержащем капли морской воды, идет быстрее; ржавчина содержнт также и гидроксиды Ж., в осн. FeO(OH). О кислородных соед. Ж. см. *Железа оксиды*. Ж. не раств. в воде и р-рах холодных щелочей, реагирует с разб. к-тами, образуя солн Fe(II), и горячими конц. р-рамн щелочей. Конц. HNO_3 н H_2SO_4 пассивируют Ж. благодаря образованию нерастворнмой в к-тах оксидной пленкн.

Азот в малых концентрациях образует с Ж. твердые р-ры внедрения, в больших–нитрнды Fe_2N и др. При нормальном давлении ок. 917 °С р-римость N_2 в α-Fe до 0,01 ат. %, в γ-Fe ок. 0,1 ат. %. Ж. способно поглощать H_2 при травлении к-тами и в процессе катодного выделення Ж. при электролизе. Адсорбнруясь на дефектах структуры, водород резко снижает прочность и пластнчность Ж. (т. наз. водородная хрупкость). Твердое Ж. поглощает H_2 с образованием твердых р-ров внедрения. Р-римость H_2 в Ж. при комнатной т-ре менее 0,005%, в расплавленном Ж.–почти в 25 раз больше. Гидриды Ж. существуют только при высокнх давлениях H_2; известны гидрнды ннтерметаллидов Ж., напр. $TiFeH_2$ (см. *Гидриды*). С СО Ж. образует *железа карбонилы*, в к-рых Ж. формально проявляет нулевую степень окнсления.

При нагр. Ж. реагирует с галогенамн, особенно легко с Cl_2, т. к. образующийся $FeCl_3$ летуч (см. *Железа хлориды*) н не создает на пов-сти металла защитной пленки. Напротив, FeF_3 нелетуч, поэтому компактное Ж. устойчнво к действню F_2 до 250–300 °С.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Соединение	Т пл., °С	Плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
Fe_3C	1650	7,69	25,05
$FeBr_2$	684	4,636 (25 °С)	−250
$FeBr_3$	227		−268,4
FeF_2	1102	4,09 (25 °С)	
FeF_3	1027	3,52	—
$FeCO_3$	490*	3,8	−741
Fe_2N	200*	6,35	
FeP	—	6,07	−126
Fe_2P	1290	6,56	−163
Fe_3P	1100	6,74	−163
FeSi	1410	6,1	−73,7
$FeSi_2$	1210 (с разл.)		−81,2
Fe_3Si	1300		−93,8

* Т-ра разложеиия.

Р-ция Ж. с S экзотермична, начинается при слабом нагреванни, при этом образуется нестехиометрнч. сульфид, близкий по составу к FeS. В прнроде распространен минерал пирит FeS_2 (см. *Железа сульфиды*). Фосфор прн малых концентрациях дает с Ж. ограниченные твердые р-ры, при больших концентрациях–фосфиды, нз к-рых нанб. устойчивы Fe_3P, Fe_2P, FeP и FeP_2.

Ж. образует два ряда солей–соед. Fe(II) н Fe(III). Солн Fe(II) гидролизуются, в числе продуктов гидролнза образуются разл. полиядерные комплексы; на воздухе окисляются до Fe(III). Более устойчнвы двойные солн, напр. соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (см. *Железа сульфаты*), н комплексные. В водном р-ре Fe^{2+} образует аквакомплексы, напр. состава $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, часто сохраняющнеся н в высших кристаллогидратах солей. Р-ры солей Fe^{2+} практическн бесцветны, т. к. окраска $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ очень слабая (зеленоватая). При действнн Na_2CO_3 на р-ры Fe^{2+} осаждается карбонат $FeCO_3$, к-рый при действии избытка CO_2 переходит в р-р в виде $Fe(HCO_3)_2$. Наиб. прочные комплексы Fe(II)–цианнстые, напр. $K_4[Fe(CN)_6]$ (см. *Калия гексацианоферраты*). Солн Fe(II)–восстановители в водных р-рах.

Соли Fe(III) образуются прн окисленни солей Fe(II) и др. способамн; гидролнзуются (с образованнем разл. полнядерных комплексов) снльнее, чем соли Fe(II). Гидратир. нон Fe^{3+} почти бесцветен, но р-ры солей Fe^{3+} обычно имеют бурую окраску нз-за образования гидроксосоеднненнй. Р-ры Fe^{3+} с MNCS дают кроваво-красный р-р тиоцианата $Fe(NCS)_3$, с $K_4[Fe(CN)_6]$–ярко-синнй осадок берлинской лазури (турнбулевой синн) приблнзнтельного состава $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$. Прн взаимод. р-ров солей Fe(III) с $(NH_4)_2C_2O_4$ образуется оксалат $Fe_2(C_2O_4)_3$ (т. разл. 100 °С), применяемый для получения светокопировальной бумаги. Сульфат Fe(III) образует двойные сульфаты (см. *Квасцы*). Амминокомплексы Fe(II) н Fe(III) образуются при действни NH_3 на безводные солн; водой разлагаются.

Степень окислення +6 Ж. проявляет в ферратах(VI), напр. $BaFeO_4$, K_2FeO_4, +4–в тетраннтрозиле $Fe(NO)_4$, к-рый образуется при действии NO на Ж. при повыш. давленнн, и ферратах(IV) составов $M^{II}FeO_3$, $M^I_2FeO_3$, $M^I_4FeO_4$, легко образующнхся в водных щелочных средах прн окислении O_2. При анодном растворении Ж. при высокнх плотностях тока образуется феррат(VIII) неопределенного состава. Об орг. соединеннях Ж. см. *Железоорганические соединения, Ферроцен*.

Получение. Схема металлургнч. передела железных руд включает дробление, нзмельченне, обогащение магн. сепарацией (до содержания Fe 64–68%), полученне концентрата (74–83% Fe), плавку; осн. массу Ж. выплавляют в виде чугуна н стали (см. *Железа сплавы*). Технически чистое Ж., или армко-Ж. (0,02% С, 0,035% Mn, 0,14% Cr, 0,02% S, 0,015% P), выплавляют из чугуна в сталеплавильных печах или кислородных конвертерах. Чистое Ж. получают: восстановлением оксидов Ж. твердым (коксик, кам.-уг. пыль), газообразным (H_2, CO, их смесь, прнр. конвертированный газ) илн комбинир. восстановителем; электролизом водных р-ров илн расплавов солей Ж.; разложением пентакарбонила $Fe(CO)_5$ (карбонильное Ж.). Сварочное, или крнчное, Ж. производят окислением примесей малоуглеродистой стали железнстым шлаком прн 1350 °С илн восстановлением из руд твердым углеродом. Восстановлением оксидов Ж. прн 750–1200 °С получают губчатое Ж. (97–99% Fe) – пористый агломерат частиц Ж.; пнрофорно; в горячем состоянии поддается обработке давленнем. Карбонильное Ж. (до 0,00016% С) получают разложеннем $Fe(CO)_5$ при 300 °С в среде NH_3 с послед. восстановит. отжнгом в среде H_2 прн 500–600 С, порошок с размером частиц 1–15 мкм; перерабатывается методами *порошковой металлургии*. Особо чистое Ж. получают зонной плавкой и др. методами.

Определенне. Качественно Fe(II) обнаруживают по образованию берлинской лазури с $K_3[Fe(CN)_6]$, Fe(III) – по образованию ее же с $K_2[Fe(CN)_6]$ или $Fe(CNS)_3$ с тноцнанатом аммония илн К. Количественно Fe(II) определяют с помощью дихроматометрин или перманганатометрии, Fe(III) – иодометрич. нли комплексонометрич. титрованием с трилоном Б н индикатором (сульфосалнцнловая к-та), Fe(II) и Fe(III) – колориметрнчески с сульфосалициловой к-той Для определения Ж. нспользуют также спектральный, рентгенофлуоресцентный и термометрич. методы, мёссбауэровскую спектроскопию и др. Прнмесн в Ж. определяют методами газового анализа, масс-спектрометрнческим, актнвацнонным, кондуктометрическим. спектральным н др.

Применение. Технически чистое Ж. – матернал для сердечников электромагнитов и якорей электромашин, пластин аккумуляторов. Карбонильное Ж. нспользуют для нанесения тончайших пленок и слоев на магнитофонные ленты, как катализатор, антианемич. ср-во н др. Из губчатого Ж. выплавляют высококачеств. стали. Железный порошок нспользуют для сварки, а также для цементации медн. Искусств радиоактивные изотопы ^{55}Fe ($T_{1/2}$ 2,6 ч) и ^{59}Fe ($T_{1/2}$ 45,6 сут) – нзотопные нндикаторы.

Лит Федоров А А , Новые методы анализа металлических порошков н шлаков, М , 1971 с 62–109, 226–36, Каменецкая Д С , Пнлецкая И Б , Ширяев В И . Железо высокой степени чистоты, М , 1978, Каспарова О В [и др], «Защита металлов», 1985, т 21, № 3, с 339–45, Перфильев Ю Д [и др], «Докл АН СССР» 1987, т 296, № 6, с 1406–09 См также лит при ст *Железа сплавы* *Е Ф Вегман*

ЖЕЛЕЗОМА́РГАНЦЕВЫЕ КОНКРЕ́ЦИИ, скопления гидроксндов Fe и Mn, а также др. элементов на дне рек, озер, морей, океанов, в почвах, болотах. На контннентах распространены в райоиах с влажным климатом, образуются на кислородном геохим. барьере. в местах контакта вод с восстановит. (глеевой) и кислородной средой. На океаническом дне открыты крупные залежи Ж. к.; их запасы на 2 порядка превышают запасы Fe и Mn на контннентах; онн содержат также сорбир. примеси др металлов, напр. Ba, Ni, Co, Pb, Cu н др. Разработаны методы добычн Ж. к. с глубнны до 6000 м (засасыванне через трубопровод, конвейерное драгнрованне). *А И Перельман*

ЖЕЛЕЗООКСИ́ДНЫЕ ПИГМЕ́НТЫ, неорг. снятетич. пигменты. Отлнчаются от прнродных (*охр, железного сурика, мумии*) более высокнм содержанием α-Fe_2O_3, чистым цветом, высокимн дисперсностью и красящей способностью (нитенсивностью), отсутствнем абразивных прнмесей и легкой диспергируемостью в пленкообразователях н полимерах. Безвредны. Свето- н атмосферостойкн Противокоррозионнымн св-вами не обладают (см. также табл.)

Желтые Ж. п. Игольчатые частицы блекло-желтые (< 0,2 мкм), ярко-желтые (0,3–0,4 мкм), желтые высшей интенсивности (0,5–0,8 мкм) и темно-желтые (> 2 мкм). Получают окислением металлич. Fe воздухом в р-ре $FeSO_4$ в присут. зародышей, предварительно осажденных NH_3.

Красные Ж. п. (редоксайд, марс). оранжево-красные (0,2–0,4 мкм), красные (0,4–0,6 мкм), малиново-красные (1,0–1,5 мкм) и пурпурно-фиолетовые (2–3 мкм). Получают прокалнванием предварительно обезвоженного $FeSO_4$ при 700–850 °С, чем выше т-ра, тем крупнее н жестче частицы. Прокаливаннем прн 700 °С желтых Ж. п. получают мягкие красные Ж п с малым содержанием SO_3^{2-}.

СОСТАВ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ ПИГМЕНТОВ

Цвет	Хим состав (структура)	Плотн., г/см³	Укрывистость, г/м²	Маслоемкость, г/100 г	pH водной вытяжки	Термостойкость, °С
Желтый	FeO(OH) (гётита)	3,8	12–20	35–70	3,5 7	150
Красный	Fe_2O_3 (гематита)	4,9	6–8	25–35	5,5–7	850
Черный	$FeO\ Fe_2O_3$ (магнетита)	4,73	10	28	6–7	180

Черные Ж. п.: 0,25–0,5 мкм; содержат > 18% по массе FeO Получают. прокаливанием желтых Ж. п. при 450 °С с послед восстановлением водородом под давлением; осаждением $Fe(OH)_2$ из р-ра $FeSO_4$ с послед. окислением воздухом при 85 °С в присут. $ZnCl_2$.

Корнчневые Ж. п. получают мех. смешением красных, желтых н черных или частичным восстановлением черных Ж. п. в корнчневый γ-Fe_2O_3.

Все внды Ж. п. после снитеза промывают, сушат и размалывают или подвергают сверхтонкому нзмельченню в присут. орг. ПАВ

Применяют Ж. п. для изготовления высококачеств. красок, эмалей, грунтов на основе любых пленкообразователей, а также для окрашивания в массе пластмасс, резнн, стронт. материалов. Вытесняют дешевые, но менее качественные труднодиспергируемые прир. Ж. п. Желтые Ж. п. заменяют свинцовые *кроны*; нз-за примеси SO_3^{2-} для получения водоэмульсионных красок применяют ограниченно. Черные Ж. п. особенно пригодны для покрытий, подверженных абразивным н кавитацнонным воздействиям.

ПДК желтых Ж. п. составляет 4 мг/м³, красных и черных – 6 мг/м³.

Лит Ермнлов П И , Индейкин Е А , Толмачев И А , Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы, Л , 1987, с 86–90*П И Ермилов*

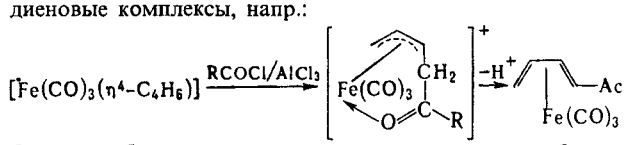
ЖЕЛЕЗООРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Fe—C. По типу орг. лиганда н характеру его связи с металлом Ж. с можно разделить на соед. с σ-связью Fe—C, карбеновые, олефиновые, аллильные, диеновые (полненовые), циклопентадиенильные и ареновые π-комплексы. Такое деленне часто условно, поскольку в одной молекуле Ж. с. могут находиться разл. лиганды или лиганд может иметь группировкн, разл. образом связанные с одним или неск. атомами Fe Большинство Ж. с. синтезированы на основе *железа карбонилов* [$Fe(CO)_5$], [$Fe_2(CO)_9$] и [$Fe_3(CO)_{12}$] и поэтому содержат CO-лиганды.

Среди Ж. с. наиб нзучены циклопентадиенильные соединения. Среди ннх особое место занимает *ферроцен* [$Fe(\eta$-$C_5H_5)_2$] (о значении символа η см. *Гапто-*). Его открытие в 1951 послужило началом бурного развнтня химин металлоорг. соед. переходных металлов. Для ферроцена характерны хим. св-ва ароматич. соединений. Огромное кол-во его пронзводных получено в результате электроф. замещения в циклопентадиенильных кольцах.

Из др. циклопентадненильных комплексов наиб. важен [$Fe(CO)_2(\eta$-$C_5H_5)]_2$, или Fp_2, – устойчивые на воздухе кристаллы. Его получают нагреванием $Fe(CO)_5$ с циклопентадиеном. Исходя из этого димера синтезированы разл. комплексы σ- и π-типов.

Железо образует η^4-диеновые комплексы с ациклич. и циклич. сопряженными и реже несопряженными диеиами,

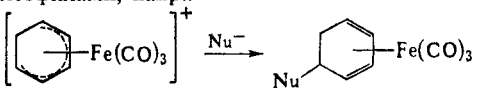
полненами и гетеродиенамн. Нанб. распространенный тип – $[Fe(CO)_3(\eta^4\text{-диен})]$. Многие из этих соед. устойчивы, их реакц. способность завнсит от природы днена и др. лигандов. Для комплексов с циклнч. полненами характерна стереохим. нежесткость, обусловленная перемещением групп $Fe(CO)_3$ между разл. атомами кольца. Дненовые и полиеновые комплексы часто претерпевают другне разл. изомеризац. процессы, включающие раскрытие и замыканне кольца с образованием комплексов с бицикличч. лигандамн. Нек-рые диеновые комплексы присоединяют электрофилы (H^+, CH_3CO^+ и др.). В результате образуются η^3-аллильные соед., к-рые далее могут превращаться в замещенные диеновые комплексы, напр.:



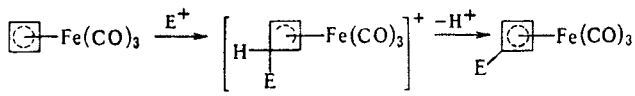
Осн. способ получения этих комплексов – р-ции карбонилов железа с диенами, напр.:

$$Fe(CO)_5 + C_4H_6 \rightarrow [Fe(CO)_3(\eta\text{-}C_4H_6)]$$

Для получения комплексов замещенных циклич. диенов применяют взаимод. циклодненильных катионных комплексов с нуклеофилами, напр.:



Комплекс железа с циклобутадиеном $[Fe(CO)_3(\eta\text{-}C_4H_4)]$, в отличие от свободного лиганда, – устойчнвое в-во. Для него характерно электроф. замещенне:

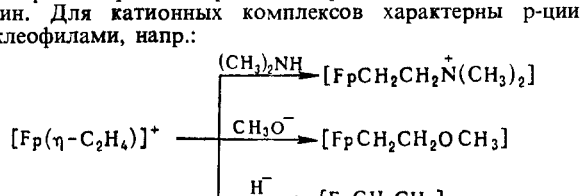


E = D, Ac, HgCl н др.

При действин на него окислителей освобождается высокореакционноспособный циклобутадиен, к-рый используется, напр., для синтеза полицикличч. соединенй. Известны также Ж. с. с двумя дненовыми лигандамн, напр. $[Fe(CO)(\eta\text{-}C_4H_6)_2]$.

Ареновые комплексы нмеют меньшее значенне. Наиб. изучены катионы $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^6\text{-арен})]^+$, выделенные в виде устойчивых солей с анионами BF_4^-, PF_6^- н др. Они м. б. восстановлены до нейтральных соед. или окислены до дикатионов. Общий метод синтеза этих Ж. с. – замена одного лиганда C_5H_5 в ферроцене на арен в присут. Al-порошка и $AlCl_3$. *бис*-Ареновые комплексы $[Fe(\eta^6\text{-арен})_2]^{2+}$ получают из $FeCl_2$ и арена в прнсут. $AlCl_3$. Из Fe н аренов получены крайне неустойчивые $[Fe(\eta^6\text{-арен})_2]$.

Осн. типы π-олефиновых комплексов – $[Fe(CO)_4(\eta^2\text{-олефин})]$ и $[Fp(\eta^2\text{-олефин})]^+$. Известны также Ж. с., содержащие две и более молекулы олефнна, напр. $[Fe(CO)_3(\eta^2\text{-}CH_2{=}{=}CHCOOCH_3)_2]$. Устойчивость комплексов $[Fe(CO)_4(\eta^2\text{-олефин})]$ повышается с ростом электроноакцепторных св-в олефина. Прн действии на них HCl н HBr расщепляется π-связь Fe – олефин с образованием алканов. Амины, фосфны и др. доноры электронной пары замещают CO нли олефин. Для катионных комплексов характерны р-ции с нуклеофилами, напр.:

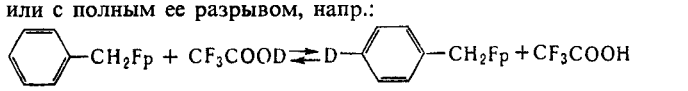


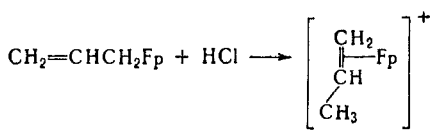
Fp = $Fe(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)$

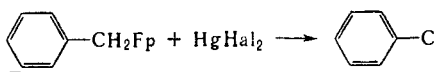
Комплексы $[Fe(CO)_4(\eta^2\text{-олефин})]$ получают нагреванием олефнна с $[Fe_2(CO)_9]$ нли его фотохим. р-цией с $[Fe(CO)_5]$; катионные комплексы – замещением Hal^- в FpHal на алкен при действни к-т Льюиса (гл. обр. $AlCl_3$), протонированием η^1-аллильных н др. β,γ-ненасыщенных σ-лигандов, а также обменом олефнновых лигандов.

Наиб. распространенные π-аллильные комплексы – $[FeHal(CO)_3(\eta^3\text{-аллил})]$. Получены также $[Fe(CO)(\eta^3\text{-аллил})(\eta\text{-}C_5H_5)]$, $[Fe(CO)_4(\eta^3\text{-аллнл})]BF_4$, $[Fe(CO)_2(\eta^3\text{-аллил})_2]$, а также ряд комплексов, в к-рых аллильная группа входит в состав хелатного лиганда. В $[FeHal(CO)_3(\eta^3\text{-аллил})]$ группы CO м. б. замещены на фосфины. Катионы $[Fe(CO)_4(\eta^3\text{-аллил})]^+$ прнсоединяют нуклеофилы, давая замещенные олефнновые комплексы. Общнй метод снитеза комплексов $[FeHal(CO)_3(\eta^3\text{-аллнл})]$ – окислнт. прнсоединенне аллилгалогенидов к карбонилам железа. Их также получают присоединением HHal к дненовым комплексам.

Ж. с., содержащие только σ-связанные орг. лиганды, напр. $[FeR_4]$ (R = норборнил), $[Li_2Fe(CH_3)_4]$, изучены мало; как правнло, они крайне неустойчивы. Обычно соед. с σ-связью Fe—C содержат стабилизнрующие лиганды: $\eta\text{-}C_5H_5$, CO и т. д. В осн. это комплексы тнпа $[\sigma\text{-RFp}]$, где R = алкил, алкенил, алкиннл, арнл, ацил и др. Их относнт. устойчнвость возрастает с увеличением электроотрицательности R. Хим. св-ва сильно зависят от характера σ-лиганда. Р-цин с электрофилами протекают с сохранением σ-связн Fe—C, с существенным нзмененнем характера связи Fe—лиганд или с полным ее разрывом, напр.:







Для них нзвестны также внедренне по σ-связн C—Fe: $RFp + SO_2 \rightarrow [RSO_2Fp]$, н замещенне групп CO, к-рое ногда сопровождается миграцней σ-лнганда от Fe к координир. группе CO:

$$RFp + L \rightarrow [RCOFe(CO)(L)(\eta\text{-}C_5H_5)] \xrightarrow{-CO}$$

$$\rightarrow [RFe(CO)(L)(\eta\text{-}C_5H_5)]$$

L = фосфин, фосфит и т. п.

Комплексы RFp получают замещеннем галогена в орг. галогенидах действнем Fp^-, а также присоединеннем нуклеофилов к катионным η^2-олефнновым комплексам или обменнымн р-циями FpI с литий- н магнийорг. соединениями. Менее исследованы σ-соед. Fe, не содержащие лиганда C_5H_5, напр. $[R_FFeI(CO)_4]$, где R_F – перфторированный алкил (получают окислит. присоединеннем R_FI к $Fe(CO)_5$ илн $[R_2Fe(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)_2]$, к-рый синтезируют действием AlR_3 на ацетнлацетонат Fe(III) в присут. $(Ph_2PCH_2)_2$.

Осн. типы карбеновых комплексов – $[Fe\{C(X)(Y)\}(CO)(L)(\eta\text{-}C_5H_5)]^+$ и $[Fe\{C(X)(Y)\}(CO)_3L]$, где X, Y – OR, NR_2, SR, H, Alk, Ar; L – CO, PR_3, $P(OR)_3$. Комплексы, не содержащие гетероатомных заместнтелей, неустойчивы. Комплексы 1-го типа получают присоединением электрофнлов к ацильному лнганду, напр.:

$$[RCOFe(CO)(L)(\eta\text{-}C_5H_5)] + R'_3O^+BF_4^- \rightarrow$$
$$\rightarrow [Fe\{C(OR')R\}(CO)(L)(\eta\text{-}C_5H_5)]^+BF_4^-$$

комплексы 2-го типа – по р-цни:

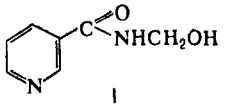
$$[Fe(CO)_4L] + LiR \rightarrow [Fe\{C(OLi)R\}(CO)_3L] \xrightarrow{R'_3\overset{+}{O}BF_4^-}$$

→ $[Fe\{C(OR')R\}(CO)_3L]$

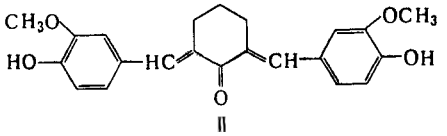
Ж. с. широко используются в процессах изомеризации и гидроформилирования олефинов и полиенов, раскрытия малых циклов, десульфурнзации, циклопропанирования, ацилирования диенов и полиенов, в синтезе полициклич. и спироциклич. соед., нек-рых алкалоидов, для стабилизации неустойчивых молекул и др.

Лит Никитина Т. В., в кн Методы элементоорганической химии Металлоорганические соединения железа, под общей ред. А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1985, Comprehensive organometallic chemistry, ed by G Wilkinson, v 4, N Y, 1982, p 243–649 *Л В Рыбин*

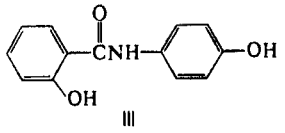
ЖЕЛЧЕГО́ННЫЕ СРЕ́ДСТВА. Различают холеретические и холекинетические Ж. с. Первые увеличивают кол-во желчи гл. обр. вследствие повышения содержания в ней воды или усиления синтеза в печени солей *желчных кислот* (холатов). К этим Ж. с. относятся сами желчные к-ты (напр., дегидрохолевая) и содержащие их препараты (холензим, аллохол и др.), ряд синтетич. соед., напр. никодин (ф-ла I), циквалон (II), оксафенамид (III), фелнкур (1-фенилпропанол), а также в-ва растит. происхождения, содержащие флавоны, витами-



I



II



III

ны и эфирные масла, – *берберин*, препараты бессмертника песчаного, кукурузы, плодов шиповника. Холекинетические Ж с усиливают выделение желчи и ее поступление в кишечник благодаря специфич. раздражению слизистой оболочки 12-перстной кишки, в результате чего в кровь поступает гормон холецистокинин, вызывающий сокращение желчного пузыря и расслабление желчевыводящих путей. К холекинетич. ср-вам относятся *магния сульфат*, *ксилит*, маннит, *сорбит*, а также растит. масла, яичный желток и др. Ж. с. применяют при разл. заболеваниях печени, желчного пузыря и желчевыводящих путей. *Г Я. Шварц*

ЖЁЛЧНЫЕ КИСЛОТЫ, монокарбоновые гидроксикислоты, относящиеся к классу стероидов. Почти все Ж. к. – производные прир. холановой к-ты (ф-ла Ia). Нанб. распростра-

I

а) R = COOH

б) $R = CH_2-CH(COOH)(CH_3)$

в) $R = CH_2-CH(COOH)(CH_2-CH_3)$

нены ее моно-, ди- и тригидроксизамещенные, содержащие 24 атома С; известны также ди-, три- и тетрагидроксизамещенные Ж. к., содержащие 27 (Iб) и 28 (Iв) атомов С. Положение заместителей, расположенных под или над плоскостью молекулы, обозначают соотв. буквами α и β.

Ж. к. – кристаллы; плохо раств. в воде (см. табл.).

Образование Ж. к. происходит гл. обр. в печени нек-рых птиц, млекопитающих и человека из холестерина. Биосинтез Ж. к. из холестерина включает след. р-ции: гидроксилирование по атомам углерода колец В и С, инверсию 3β- в 3α-гидроксигруппу, восстановление двойной связи при атоме С-5 с получением *цис*-сочленения колец А и В, окислит. отщепление изопропильной группы в боковой цепи с образованием карбоксильной при атоме С-24.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ

Соединение	Конфигурация H при атоме С-5	Положение и конфигурация ОН-групп	Т пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$ (этанол)
Литохолевая	β	3α	190–192	+35°
Гиодезоксихолевая	β	3α, 6α	200	+8°
3β, 6α-Дигидроксихолановая	β	3β, 6α	191–192	+5°
3α, 6β-Дигидроксихолановая	β	3α, 6β	210	+37°
3α-Гидрокси-6-оксо-5α-холановая	α	3α	194	−9°
Хенодезоксихолевая	β	3α, 7α	140	+11,5°
7-Оксолитохолевая	β	3α	203	−27°
Урсодезоксихолевая	β	3α, 7β	203	+57°
Дезоксихолевая	β	3α, 12α	177	+53°
Лагодезоксихолевая	α	3α, 12α	218	+37°
Холевая	β	3α, 7α, 12α	199	+37°
Гиохолевая	β	3α, 6α, 7α	189	+5,5°
α-Мурихолевая	β	3α, 6β, 7α	200	+38°
β-Мурихолевая	β	3α, 6β, 7β	228	+62°
ω-Мурихолевая	β	3α, 6α, 7β	191	+36°
Питохолевая	β	3α, 12α, 16α	187	+28
Гемухолевая	β	3α, 7α, 22α	252	−10
Фокохолевая	β	3α, 7α, 23	225	+11

Для млекопитающих характерно наличие в молекуле Ж. к. 24, для земноводных – 27 атомов С. В желчи человека содержатся хенодезоксихолевая, холевая и дезоксихолевая к-ты (соотв. 45, 31 и 24% от общего кол-ва Ж. к.); в желчи быка – гл. обр. холевая и дезоксихолевая к-ты (30 и 10% соотв.).

Ж. к. содержатся в желчи в виде щелочных солей т. наз. конъюгатов – соединений Ж. к. с таурином или глицином. Так, для холевой к-ты конъюгаты – гликохолевая к-та (в ф-ле I R = $CONHCH_2COOH$) и таурохолевая к-та (R = $CONHCH_2CH_2SO_3H$). Натриевые солн Ж. к. – хорошие эмульгаторы; эмульгируя жиры, они способствуют их всасыванию и перевариванию. Важную роль при этом играют, в частности, р-римые комплексы дезоксихолевой к-ты с жирами и жирными к-тами (холенновые к-ты).

Ж. к. получают щелочным гидролизом твердого в-ва желчи: нагревают желчь с 5–10%-ным р-ром KOH или NaOH в автоклаве при 120–160 °С в течение 8–16 ч, затем подкисляют разб. HCl и экстрагируют эфиром или этилацетатом. На основе прир. Ж. к. осуществлен синтез разл. гидрокси- и оксопроизводных холановой к-ты. Так, дегидратация холевой к-ты при нагр. в вакууме или при действии $ZnCl_2$ в ацетоне приводит к апохолевой к-те [3,12-дигидроксн-5β-хола-8(14)-ен-24-овая к-та], из к-рой м. б. получены холенновые к-ты.

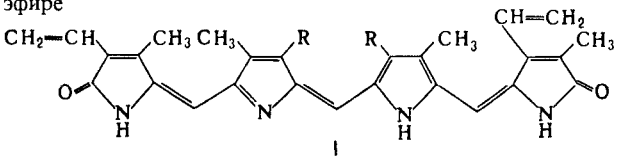
Ж. к. применяют для синтеза кортикостероидов и в медицине в качестве лек. препаратов, растворяющих и предотвращающих образование желчных камней (напр., хенодезоксихолевая к-та и ее Mg-соль, урсодезоксихолевая к-та, этиловый эфир 3,7,12-тригидроксихолановой к-ты).

Лит Физер Л., Физер М., Стероиды, пер с англ., М., 1964, Hoshita T., Kazuno T., Chemistry and metabolism of bile alcohols and higher bile acids, в кн Advances in lipid research, v. 6, N Y, L, 1968, p 207–54, The bile acids, ed by P. P Nair, D Kritchevsky, v 1–3, N Y, L, 1971–76, Haslewood G A D, The biological importance of bile salts, Amst – N Y, Oxf, 1978, Negwer M, Organisch chemische Arzneimittel und ihre Synonyma, 5 Aufl, Bd 1–3, B, 1978

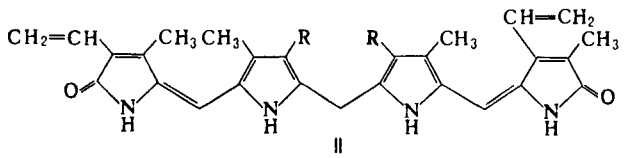
Г С Гринько

ЖЁЛЧНЫЕ ПИГМЕ́НТЫ, красящие в-ва, входящие в состав желчи. Представляют собой четыре пиррольных ядра с разл. кол-вом и положением двойных связей и заместителей, линейно соединенных метиленовыми или метиновыми группами; структурно близки порфиринам и хлорофиллам. Цвет Ж. п. от желто-оранжевого до сине-зеленого.

В организме человека и высших животных Ж. п. образуются в результате окислит. расщепления α-метиновой связи гема (простетич. группы гемоглобина) в печени и др. органах. Первичный продукт расщепления гема биливердин (ф-ла I; R = CH_2CH_2COOH), мол. м 582, темные синезеленые кристаллы, т пл. > 300 °С; плохо раств. в метаноле, хлороформе и эфире, $\lambda_{макс}$ 680 нм. При восстановлении биливердинредуктазой превращается в билирубин II (мол. м. 584), желто-оранжевые или корнчневые кристаллы, при нагр разлагаются без плавления, плохо раств. в этаноле и эфире

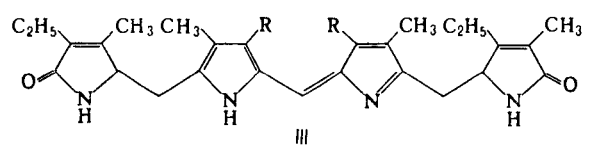


I

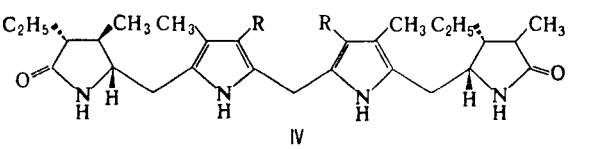


II

Дальнейшее восстановление соед. II бактериями в кишечнике приводит к смеси изомерных уробилинов (напр , соед. III, мол м 590, желтые кристаллы; т. пл. 177 °С; хорошо раств. в метаноле, этаноле, хлороформе, ацетоне, плохо в водс) н уробилиногенов, напр. бесцв. стеркобилнногена IV

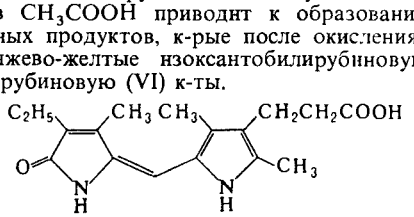


III

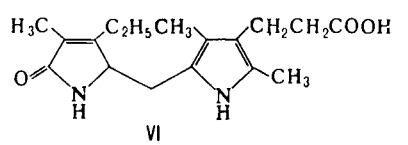


IV

Восстановление билирубина в мягких условиях под действием HI в CH_3COOH приводит к образованию бесцв. дипиррольных продуктов, к-рые после окисления $KMnO_4$ дают оранжево-желтые изоксантобилирубиновую (V) и ксантобилирубиновую (VI) к-ты.



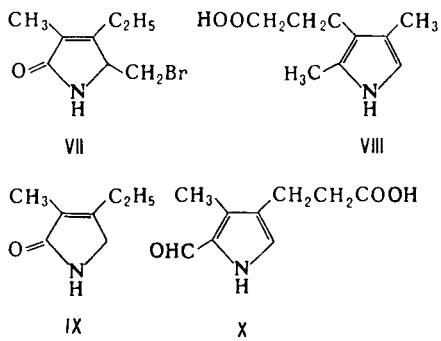
V



VI

При обработке билирубина солями арилдиазония (р-ция Ван ден Верга) или HNO_3 (р-ция Гмелина) также происходит расщепление молекулы с элиминированием центр. метиленового звена и образованием азопигментов, р-ции используют для количеств. определения билирубина

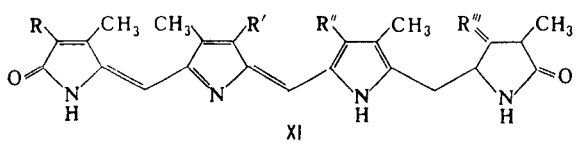
Билирубин и билиердин м б. синтезированы конденсацией бромметилпирролинона VII с пирролом VIII с послед. окислением образовавшегося продукта или конденсацией пирролинона IX с пирролальдегидом X.



VII VIII IX X

Ж. п. (преим. соед. I) содержатся также в желчи птиц, амфибий, включениях протоплазмы нек-рых простейших, губчатых кораллах (Helipova coerrulea); пигменты, похожие на соед. I, найдены в коже гусеницы капустницы и нек-рых др. видов бабочек.

В синезеленых и красных водорослях содержатся хромопротеиды, простетические группы к-рых родственны Ж. п. Так, из пигмента синезеленых водорослей после гидролиза выделен фикоцианобилин XIa, при расщеплении протеида красных водорослей в мягких условиях – пигмент фикоэритробилин XIб.



XI

а) R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_2CH_2COOH, R‴ = $CHCH_3$-*транс*

б) R = $CH{=}CH_2$, R′ = R″ = CH_2CH_2COOH, R‴ = $CHCH_3$-*транс*

в) R = $CH{=}CH_2$, R′ = CH_2CH_2COOH, R″ = $CH_2CH_2COOCH_3$, R‴ = $CHCH_3$-*цис*

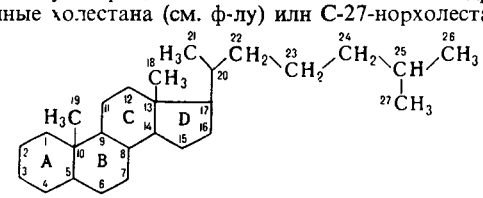
Фитохром XIв встречается во всех высших растениях и водорослях, является важным фоторегулятором, контролирующим рост, развитие и зацветание растений.

В организме Ж. п. – балластные продукты, выводимые с экскрементами и, частично, с мочой. Однако они, по-видимому, как и др. компоненты желчи, участвуют в переваривании жиров в кишечнике и стимулировании его перистальтики. В организме взрослого человека образуется до 280 мг Ж п в сутки. Нарушение выделения Ж. п. приводит к заболеванию желтухой, проявляющееся внешне в пожелтении кожных покровов и склер глаз.

Лит Общая органическая химия, пер с англ , т 8, М , 1985, с 377 82, Gray C H , The bile pigments, L N Y , 1953, Lemberg R , «Review of Pure and Applied Chemistry», 1956, v 6, pt 1, p 1 23, With T K , Bile pigments, N Y L , 1968, Scheurer P J , Chemistry of marine natural products, N Y L , 1973, p 140 41

Н С Вульфсон

ЖЕ́ЛЧНЫЕ СПИРТЫ́, многоатомные спирты, относящиеся к классу стероидов. Почти все Ж. с. – полигидроксизамещенные холестана (см. ф-лу) или С-27-норхолестана. Со-



держат, как правило, гидроксильные группы в цикле (от 1 до 4) и в боковой цепи при атомах С-24, С-25, С-26 или С-27. Положение заместителей, расположенных под или над плоскостью молекулы, обозначают соотв. буквами α и β, утраченные углеродные атомы – префиксом «нор». Ж. с. – кристаллы, плохо раств. в воде (см. табл.). Содержатся в желчи обычно в виде Na-соли моносульфата по гидроксильной группе боковой цепи при атоме С-26. Тривиальные

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ ЖЕЛЧНЫХ СПИРТОВ

Соединение	Конфигурация H при атоме C-5	Положение и конфигурация OH-группы*	Т пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$ (этанол)
5α-Буфол	α	3α, 7α, 12α, 25, 26	241	
5β-Буфол	β	3α, 7α, 12α, 25, 26	178	+38°
5β-Холестантетрол	β	3α, 7α, 12α, 25	189	+37°
5β-Холестанпентол	β	3α, 7α, 12α, 23S, 25	211	+49°
»	β	3α, 7α, 12α, 24R, 25	214	+45°
Миксинол	α	3β, 7α, 16α, 26	204	−15°
Сцимнол	β	3α, 7α, 12α, 24, 26, 27	123	+34°
5β-Химерол	β	3α, 7α, 12α, 24, 26	182	+42°
5α-Химерол	α	3α, 7α, 12α, 24, 26	235	+33,5°

* Конфигурация OH-группы при атомах C-24, C-25 и C-26 не установлена

названия Ж. с. происходят от латинского назв. животных, из желчи к-рых они выделены.

Ж. с вырабатываются печенью рыб и амфибий; 5β-холестантетрол и 5β-холестанпентол найдены в желчи и фекалиях человека, больного церебральным ксантоматозом. Биосинтез Ж. с. в организме включает гидроксилирование холестерина по атому C-7, окисление 3β-гидроксигруппы в 3-оксогруппу с миграцией двойной связи из положения 5(6) в положение 4, гидроксилирование по атому C-12, последующее восстановление 3-оксогруппы с образованием 3α- и 3β-гидроксисоединений 5α- и 5β-рядов и, наконец, гидроксилирование боковой цепи.

Своб. Ж. с. получают из желчи в условиях мягкого сольволиза. Так, напр., сцимнол выделен при обработке желчи ската 40%-ным р-ром трихлоруксусной к-ты в диоксане, β-химерол – мягким кислотным гидролизом желчи химеры. Щелочной гидролиз приводит, как правило, к образованию продуктов дегидратации.

Для установления строения Ж. с. и состава желчи используют высокоэффективную жидкостную хроматографию в комбинации с масс-спектрометрией.

Лит. Физер Л., Физер М., Стероиды, пер. с англ., М., 1964, Noma Y. [a o.], «Chem. Pharm. Bull.», 1976, v. 24, № 11, p. 2686–91, Shaw R., Elliott W. H., «Anal. Biochem.», 1976, v. 74, № 2, p. 273–81, Haslewood G. A. D., The biological importance of bile salts, Amst.–N. Y.–Oxf., 1978, Kihira K. [a o.], «Chem. Pharm. Bull.», 1982, v. 30, № 8, p. 3040–41

Г. С. Гриненко

«ЖЁСТКИХ» И «МЯГКИХ» КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ ПРИНЦИП (принцип ЖМКО): кислотно-основные взаимодействия протекают таким образом, что «жесткие» к-ты предпочтительно связываются с «жесткими» основаниями, а «мягкие» к-ты – с «мягкими» основаниями. При оценке «жесткости» и «мягкости» к-т и оснований учитывают их хим. состав и электронное строение, а также сравнительную устойчивость образуемых ими кислотно-основных комплексов $A + :B \rightleftarrows A:B$, где A – к-та Льюиса, :B – основание, A:B – кислотно-основной комплекс. «Жесткие» к-ты – акцепторы с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно восстанавливаются, их незаполненные граничные орбитали имеют низкую энергию; «мягкие» к-ты – акцепторы с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко восстанавливаются, их своб. граничные орбитали имеют высокую энергию. «Жесткие» основания – доноры с низкой поляризуемостью, высокой электроотрицательностью, трудно окисляются, их занятые граничные орбитали имеют низкую энергию; «мягкие» основания доноры с высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, легко окисляются, их занятые граничные орбитали имеют высокую энергию. Самая «жесткая» к-та – протон, самая «мягкая» CH_3Hg^+; наиб. «жесткие» основания F^- и OH^-, наиб. «мягкие» I^- и H^-. Сопоставление устойчивости кислотно-основных комплексов для разл. оснований по отношению к H^+ и CH_3Hg^+, а также для к-т по отношению к F^- и I^- позволило разделить известные к-ты и основания на группы (см. табл.).

ГРУППЫ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

«Жесткие»	«Промежуточные»	«Мягкие»
Кислоты		
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Ln^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, BF_3, $AlCl_3$, AlH_3, RCO^+, CO_2, NC^+, HHal	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}, Rh^{3+}, $B(CH_3)_3$, SO_2, NO^+, R_3C^+, $C_6H_5^+$	CH_3Hg^+, Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+, Hg_2^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, BH_3, $Ga(CH_3)_3$, R^+, RSe^+, RTe^+, I^+, Br^+, RO^+, I_2, Br_2, ICN, карбены, тринитробензол, хиноны
Основания		
H_2O, OH^-, CH_3COO^-, ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2, N_2H_4, F^-, Cl^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-	H^-, I^-, CN^-, CO, R_3P, $(RO)_3P$, R_3As, R_2S, RSH, RS^-, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, R, C_2H_4, C_6H_6

Предпочтительное связывание «жестко-жестких» и «мягко-мягких» реагентов в рамках теории возмущения объясняется тем, что взаимод. между орбиталями с близкой энергией более эффективно, чем между орбиталями, разнящимися по энергии, т. е. подчеркивается преимущество электростатич. («жестко-жесткого») или ковалентного («мягко-мягкого») взаимодействия.

Принцип ЖМКО используют для учета специфич. взаимод. и особенностей протекания конкурирующих процессов, для направленного создания экстрагентов, детоксикантов, лек. препаратов, а также объяснения преимуществ. типов связывания металлов в биохим. и геол. объектах.

Принцип сформулирован Р. Пирсоном в 1963.

Лит. Пирсон Р. Дж., «Успехи химии», 1971, т. 40, в. 7, с. 1259–82; Гарновский А. Д., Садименко А. П., Осипов О. А., Цинцадзе Г. В., Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии, Ростов н/Д., 1986, Hard and soft acid and bases, ed. by R. G. Pearson, L., 1973

А. Д. Гарновский

ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ, совокупность св-в воды, обусловленная наличием в ней преим. катионов Ca^{2+} (кальциевая Ж. в.) и Mg^{2+} (магниевая Ж. в.). Один из возможных их источников – горные породы (известняки, доломиты), к-рые растворяются в результате контакта с прир. водой. Сумма концентраций Ca^{2+} и Mg^{2+} наз. общей Ж. в. Она складывается из карбонатной (временной, устраняется кипячением) и некарбонатной (постоянной) Ж. в. Первая вызвана присутствием в воде гидрокарбонатов Ca и Mg [при кипячении разлагаются на $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$ с выделением CO_2], вторая – наличием сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов этих металлов.

В СССР Ж. в. выражают в ммоль экв/л: карбонатная жесткость отвечает той части катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, к-рая эквивалентна содержащимся в воде анионам HCO_3^-, некарбонатная – анионам SO_4^{2-}, NO_3^- и др. (1 ммоль экв/л соответствует 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+}). В др. странах для выражения Ж. в. часто используют т. наз. градусы жесткости. Напр., 1° жесткости немецкий, соответствующий 0,01 г CaO в 1 л воды, равен 0,357 ммоль экв/л.

Ж. в. обычно определяют титрованием р-ром дигидрата динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (комплексон III, трилон Б) в щелочной среде. При титровании с использованием комплексонометрич. индикаторов находят: в присут. эрихрома черного Т (хромогеновый черный ЕТ) – общую Ж. в. ($Ж_{об}$), в присут. мурексида (пурпурат аммония) – кальциевую Ж. в. ($Ж_{Ca}$). Магниевую Ж. в. определяют из выражения: $Ж_{Mg} = Ж_{об} - Ж_{Ca}$. Если содержание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в воде было найдено др. методами, общую Ж. в. можно вычислить по ф-ле:

$$Ж_{об} = \frac{[Ca^{2+}]}{20{,}04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12{,}16}$$

Ж. в. колеблется в широких пределах: от 0,1–0,2 ммоль экв/л в реках и озерах, расположенных в зонах тайги и тундры, до 80–100 ммоль экв/л и более в подземных водах, морях и океанах. Различают воду мягкую (общая жесткость до 2 ммоль экв/л), средней жесткости (2–10 ммоль экв/л) и жесткую (более 10 ммоль экв/л). В поверхностных водоисточниках, где преобладает, как правило, карбонатная жесткость (70–80% от общей), а магниевая жесткость обычно не превышает 30%, реже 60% от общей, наиб. значения Ж. в. достигает в конце зимы, наименьшего – в период паводка. Так, в Волге (г. Горький) макс. Ж. в. бывает в марте (4,3 ммоль экв/л), минимальная – в мае (0,5 ммоль экв/л). В подземных водах Ж. в. более постоянна и меньше изменяется в течение года.

Повыш. Ж. в. способствует усиленному образованию накипи в паровых котлах, отопит. приборах и бытовой металлич. посуде, что значительно снижает интенсивность теплообмена, приводит к большому перерасходу топлива и перегреву металлич. пов-стей. Ж. в. увеличивает расход мыла при стирке, поскольку часть его образует с катионами Ca^{2+} нерастворимый осадок. Качество тканей, стираемых в жесткой воде, и тканей, при отделке к-рых она применяется, ухудшается вследствие осаждения на тканях кальциевых и магниевых солей высших жирных к-т мыла. В воде с высокой жесткостью плохо развариваются овощи и мясо, т. к. катионы Ca^{2+} образуют с белками пищ. продуктов нерастворимые соединения. Большая магниевая жесткость придает воде горький привкус, поэтому содержание катионов Mg^{2+} в питьевой воде не должно превышать 100 мг/л. Общая жесткость питьевой воды во избежание ухудшения ее органолептич. св-в должна быть не более 7 ммоль экв/л; по согласованию с органами санитарно-эпидемиологич. службы иногда допускается увеличение общей Ж. в. до 10 ммоль экв/л.

Для устранения или уменьшения Ж. в. применяют спец. методы. Напр., из реагентных методов наиб. распространен известково-содовый, к-рый позволяет устранить карбонатную и некарбонатную Ж. в. С помощью ионообменных методов умягчают воду с преобладающей некарбонатной Ж. в. (Na^+-катионирование) или карбонатной (H^+-катионирование); комбинированием этих методов получают глубоко умягченную воду. См. также *Антинакипины, Вода, Водоподготовка.*

Лит.: Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши, под ред. А. Д. Семенова, Л., 1977; Унифицированные методы исследования качества вод, ч. 1. Методы химического анализа вод, кн. 1 2. 3 изд., М., 1977; Лурье Ю. Ю., Аналитическая химия промышленных сточных вод, М., 1984.

В. А. Гладков.

ЖИВИ́ЦА, бесцв. вязкое смолистое в-во с характерным хвойным запахом; продукт жизнедеятельности деревьев, преим. хвойных (в СССР – сосна, ель, кедр, лиственница, пихта). Содержится в смоляных ходах, пронизывающих все части дерева, и выделяется при его повреждениях. Застывая на пов-сти поврежденного места, Ж. предохраняет дерево («заживляет рану», откуда и назв.) от проникновения патогенных грибов, короедов и др.

В состав Ж. входят: 40–65% дитерпеновых, или смоляных, к-т общей ф-лы $C_{19}H_{29}COOH$ (левопимаровая, пимаровая, палюстровая, абиетиновая, дегидроабиетиновая и др.), 20–35% монотерпеновых углеводородов общей формулы $C_{10}H_{16}$ (летучая часть Ж. – α- и β-пинены, карен, камфен, β-фелландрен, лимонен и др.), 5–20% сескви- и дитерпеновых углеводородов и их производных (т. н. нейтральные в-ва). Качеств. состав смоляных к-т и монотерпенов для Ж. произрастающих в СССР хвойных деревьев в осн. одинаков (в Ж. кедра содержится также ламбертиановая к-та), количеств. состав их различен и зависит от породы и вида дерева, ареала его распространения и т. п. Ж. пихты содержит, кроме того, тритерпеновые к-ты. Ж. существенно отличаются одна от другой по содержанию и составу нейтральных в-в (в % по массе): в Ж. сосны обыкновенной (Pinus silvestris) – 3–4 (пимарадиен, пимаринол, абиетинол, абиетиналь, метилдегидроабиетат и др.), в Ж. кедра сибирского (Pinus sibirica) – 7–10 (цембрен, изоцембрен, изоцемброл и др.), в Ж. лиственницы (Larix sibirica, Larix daurica) – 18–20 (лариксол, лариксацетат, эпиманоол, эпторулозол, альдегиды и др.), в Ж. ели (Picea obovata и др.) – 10–12 (неоабиенол, эпиманоилоксид и др.), в Ж. пихты (Abies sibirica) – 8–12 (маноилоксид, абненол, неоабиенол и др.).

Ж. добывают регулярным нанесением надрезов на ствол дерева в период вегетации (подсочка) и сбором ее в спец. приемники. Выход Ж. зависит в осн. от породы дерева и климатич. условий. В СССР подсочке подвергают гл. обр. сосну обыкновенную, при этом выход Ж. в среднем составляет 1,0–1,1 кг/год. Выход Ж. деревьев др. хвойных пород значительно ниже: кедра 0,6–0,8 кг, лиственницы и ели 0,3–0,5 кг. При добыче Ж. на воздухе быстро загустевает, изменяет цвет до светло- или темно-коричневого, обводняется, засоряется. Товарную Ж. характеризуют по содержанию летучих терпенов (10–20% по массе), H_2O (2–10%) и мех. примесей (1–5%). Ж. раств. в диэтиловом эфире, в абс. этаноле, ацетоне, хуже – в бензине, не раств. в воде.

Ж. сосны обыкновенной – осн. сырье для произ-ва канифоли и скипидара. Переработка сосновой Ж. заключается в удалении воды, очистке от сора, отгонке с паром летучих монотерпеновых углеводородов (при этом получают скипидар) с одновременным сплавлением твердых смоляных к-т (получают канифоль). Ж. лиственницы, кедра, ели, пихты – сырье для произ-ва α- и β-пиненов, бальзамов (в т. ч. лечебного), иммерсионного масла, т. н. нейтральной лиственничной смолы, клея-пасты для проклейки бумаги, репеллентов и др. Переработка Ж. лиственницы включает: очистку, отгонку с паром летучих терпеновых углеводородов с послед. ректификацией, омыление нелетучей части щелочью, экстракцию бензином нейтральных в-в, упаривание экстракта с получением нейтральной лиственничной смолы (впервые получена в СССР), упаривание солей смоляных к-т с получением клея-пасты. Переработка Ж. кедра и пихты состоит в очистке, тщательном фильтровании и послед. частичной отгонке летучих монотерпеновых углеводородов с полученнем пихтового и кедрового бальзамов. Мировой объем заготовки Ж. более 700 тыс. т/год (1987). См. также *Бальзамы.*

Лит., Подсочка леса, М., 1975; Лесная энциклопедия, т. 1, М., 1985, с. 319–20.

Б. А. Радбиль

ЖИВУ́ЩИЕ ПОЛИМЕ́РЫ, см. *Анионная полимеризация.*

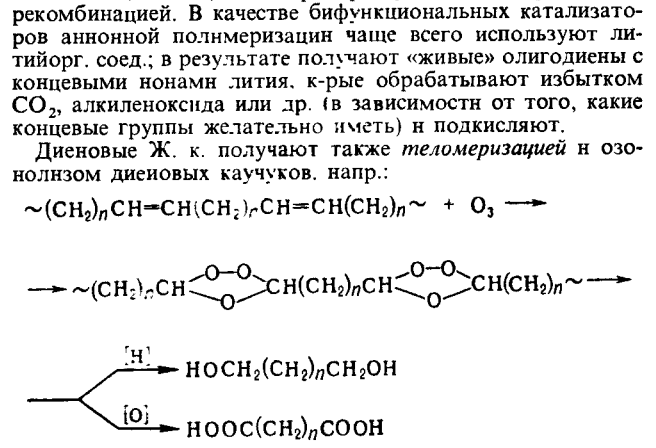
ЖИ́ДКИЕ КАУЧУКИ́, синтетич. олигомеры, при отверждении (вулканизации) к-рых образуются резиноподобные материалы. Наиб. распространены диеновые, кремнийорг., уретановые и полисульфидные Ж. к. (о трех последних см. *Кремнийорганические каучуки, Полиуретаны, Полисульфидные каучуки*).

Диеновые Ж. к. (олигодиены) по природе и микроструктуре осн. цепи м. б. аналогами СК или НК (т. н. бесфункциональные Ж. к.), а могут содержать функц. группы (OH, COOH, NH_2, эпоксидные или др.), расположенные в цепи статистически или только на концах.

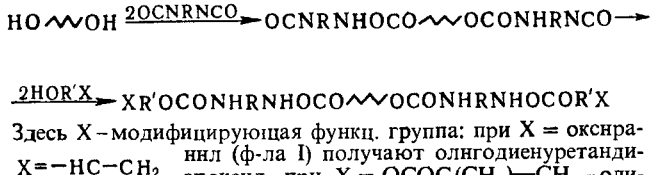
Ж. к. (аналоги СК) получают радикальной и ионной гомо- и сополимеризацией гл. обр. бутадиена, изопрена, стирола, акрилонитрила (обычно в р-ре или эмульсии, реже в массе). Для обрыва растущей цепи на стадии образования олигомера инициатор, катализатор или регулятор полимеризации берут в концентрации, большей на 1–2 порядка, чем при получении СК, и регулируют т-ру. Статистически расположенные функц. группы вводят в цепи Ж. к. путем радикальной сополимеризации диена с соответствующим мономером, напр. с метакриловой к-той (группа COOH), акрилонитрилом (группа CN). При получении Ж. к. с концевыми функц. группами (т. н. бифункциональных Ж. к.) необходимо, чтобы инициатор или катализатор полимеризации был бифункциональным. Так, инициаторами радикального синтеза олигобутадиендиола и олигобутадиендикарбоновой к-ты служат соотв. 4,4′-азо-*бис*-(4-цианопентанол) и

4,4′-азо-*бис*-(4-циановалериановая) к-та. Фрагменты их, содержащие соотв. группы —OH и —COOH, оказываются на обоих концах цепи, т. к. обрыв растущих цепей происходит рекомбинацией. В качестве бифункциональных катализаторов анионной полимеризации чаще всего используют литийорг. соед.; в результате получают «живые» олигодиены с концевыми ионами лития, к-рые обрабатывают избытком CO_2, алкиленоксида или др. (в зависимости от того, какие концевые группы желательно иметь) и подкисляют.

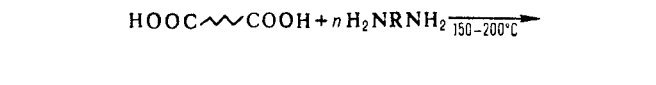
Диеновые Ж. к. получают также *теломеризацией* и озонолизом диеновых каучуков, напр.:



Ж. к. можно модифицировать как по двойным связям осн. цепи (гидрирование, малеинизация, эпоксидирование, галогенирование или др.), так и по функц. группам, в частности концевым, напр., олигодиенднол м. б. модифицирован след. образом:



Здесь X – модифицирующая функц. группа: при X = оксиранил (ф-ла I) получают олигодиенуретандиэпоксид, при X = $OCOC(CH_3)=CH_2$ – олигоненуретандиметакрилат и т. п. Олигодиендикарбоновую к-ту превращают в олигоднендиамин по схеме:



Оборудование для синтеза Ж. к. такое же, как при получении СК. Наиб. специфичны узлы выделения и сушки, в качестве к-рых чаще всего используют тонкопленочные роторные испарители высокой производительности.

Свойства. Ж. к. – вязкие жидкости; мол. м. 500–10 000 (обычно 1000–4000). Ж. к., синтезируемые каталитич. полимеризацией, имеют более узкое ММР (обычно M_w/M_n = = 1,05–1,2), чем Ж. к., получаемые радикальной полимеризацией (M_w/M_n = 1,3–2,8). По микроструктуре наиб. однородны Ж. к., получаемые озонолизом стереорегулярных каучуков (напр., НК), т. к. целиком сохраняется микроструктура и стереорегулярность исходного полимера. При синтезе Ж. к. полимеризацией присоединение диеновых мономеров друг к другу может происходить в положения 1,4 (звенья могут иметь *цис-* и *транс*-конфигурацию) и 1,2. Поэтому такие Ж. к. содержат соотв. 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звенья в разл. соотношениях в зависимости от природы инициатора или катализатора, р-рителя и условий процесса. Бифункциональные Ж. к. характеризуются также функциональностью и распределением по типам функциональности (РТФ). По РТФ наиб. однородны Ж. к. радикальной полимеризации под действием азодинитрильных инициаторов (РТФ ≃ 2, т. е. содержат ~97% бифункциональных молекул; см. *Функциональность полимеров*).

Вязкость – важный параметр Ж. к., определяющий метод их переработки. Она обычно лежит в пределах 0,5–500 Па·с; возрастает с увеличением мол. массы. Чем шире ММР, тем выше вязкость Ж. к. В зависимости от природы осн. цепи вязкость Ж. к. уменьшается в ряду: олигоизобутилен > олигобутадиенакрилонитрил > олигоизопрен > олигобутадиен. У разветвленных Ж. к. вязкость выше, чем у линейных. С увеличением концентрации (в результате уменьшения мол. массы Ж. к.) и полярности функц. групп вязкость Ж.к. возрастает вследствие агрегации полярных фрагментов в лабильные межмол. ассоциаты. Роль их столь велика, что может превосходить влияние мол. массы на вязкость Ж. к.

Отверждение бесфункциональных Ж. к. осуществляют по двойным связям или α-углеродным атомам, Ж. к., содержащих функц. группы, – также по функц. группам. Скорость отверждения (или обратная ей жизнеспособность композиции) определяется природой и концентрацией функц. групп, типом катализатора и т-рой. На практике чаще всего отверждают:

1. Бифункциональные Ж. к. – би- или полифункциональными соед., содержащими группы, активные по отношению к функц. группам олигомера. Напр., олигодиенднолы отверждают дн- и тризоцианатами, олигодиендиэпоксиды – ди- и полиаминами. В этом случае образуются эластомеры с физ.-мех. св-вами, приближающимися, в частности для наполненных техн. углеродом систем, к св-вам традиционных вулканизатов.

2. Ж. к. (чаще бесфункциональные) в виде тонких пленок на к.-л. пов-сти по механизму окислит. полимеризации с получением сильно сшитых кислородсодержащих полимеров в качестве защитного или декоративного покрытия.

3. Ж. к. в среде матрицы – вулканизующегося каучука или полимеризующейся эпоксидной смолы. Этим приемом, используя олигоднендиизоцианаты или олигоднендигидразиды, улучшают усталостную выносливость вулканизатов, а применяя олигодиендикарбоновые к-ты, – уд. ударную вязкость эпоксиполимеров.

Ж. к. могут также отверждаться серой или орг. пероксидами. Однако продукт отверждения имеет невысокие физ.-мех. св-ва.

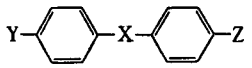
Применяют Ж. к. как мягчители, фактисы (продукты взаимод. Ж. к. с серой, улучшающие технол. св-ва резиновых смесей) и модификаторы в резиновой пром-сти, для замены растит. и животных масел в лакокрасочном произ-ве, как флексибилизаторы, или эластификаторы (добавки, снижающие хрупкость), эпоксиполимеров, как основу клеев и герметиков, связующее твердого ракетного топлива. Бифункциональные Ж. к. – основа композиций, перерабатываемых жидкофазным литьем в РТИ, обувь и др. эластомерные изделия. Ж. к. в пром. масштабах производятся в СССР, США, Великобритании, ГДР, ФРГ, Японии, Канаде.

Лит.: Могилевич М. М., Туров Б. С., Морозов Ю. Л., Уставщиков Б. Ф., Жидкие углеводородные каучуки, М., 1983; Петров Г. Н., Калаус А. Е., Белов И. Б., в кн.: Синтетический каучук, Л., 1983, с. 377–411; Эйтелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И., Реакционноспособные олигомеры, М., 1985; Luxton A. R., «Rubber Chem. Technol.», 1981, v. 54, № 3, p. 596–626.

Ю. Л. Морозов.

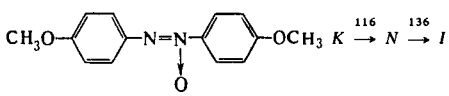
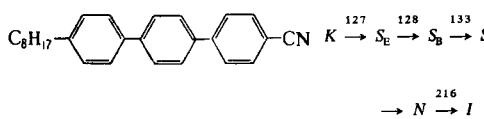
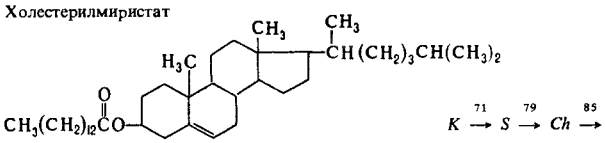
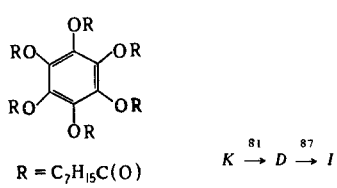
ЖИ́ДКИЕ КРИСТА́ЛЛЫ, в-ва, переходящие при определенных условиях (т-ра, давление, концентрация в растворе) в жидкокристаллич. состояние, к-рое является промежуточным между кристаллич. состоянием и жидкостью. Как и обычные жидкости, Ж. к. обладают текучестью, но при этом для них характерно спонтанное появление анизотропии св-в (оптич., электрич., магнитных и др.) при отсутствии трехмерного дальнего порядка в расположении частиц (атомов, молекул). Поэтому жидкокристаллич. состояние часто наз. также мезоморфным (мезофазой). На диаграмме состояния температурный интервал существования Ж. к. ограничен т-рой плавления твердых кристаллов и т. наз. т-рой просветления, при к-рой жидкокристаллич. мутные образцы становятся прозрачными вследствие плавления мезофазы и превращения ее в изотропную жидкость. Молекулы жидкокристаллич. соед. обладают стержнеобразной или дискообразной формой и имеют тенденцию располагаться преим. параллельно друг другу.

Т. наз. термотропные Ж. к. образуются при термич. воздействии на в-во. Такие Ж. к. образуют, напр., производные ароматич. соед., содержащие чередующиеся линейные и циклич. группировки (бензольные кольца). Жидкокристаллич. фаза образуется чаще всего в том случае, если заместители в молекуле располагаются в *пара*-положении. Большое кол-во термотропных жидкокристаллич. соед. м. б. изображено общей формулой:



X обычно —CH=N—, —CH_2—CH_2—, —HC=CH—, —C≡C—, —C(O)—NH—. Концевыми группами Y и Z м. б. алкильные и алкоксильные группировки, галогены, циано-, нитро- и аминогруппы и др. Примеры нек-рых Ж. к. приведены в таблице. Часто жесткие фрагменты молекул, напр. циклич. группировки, определяющие существование мезофазы, наз. «мезогенными». Наличие разветвлений в молекулах приводит к сужению температурного интервала существования мезофазы.

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПЕРЕХОДОВ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ

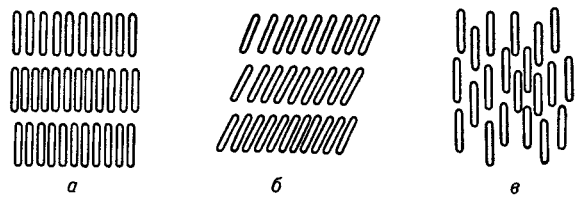
Соединение	Тип жидких кристаллов и т-ры фазовых переходов, °С (цифры над стрелками)
4,4'-Азоксианизол 	$K \xrightarrow{116} N \xrightarrow{136} I$
4-Циано-4'-октилтерфенил 	$K \xrightarrow{127} S_E \xrightarrow{128} S_B \xrightarrow{133} S_A \xrightarrow{197} N \xrightarrow{216} I$
Холестерилмиристат 	$K \xrightarrow{71} S \xrightarrow{79} Ch \xrightarrow{85} I$
Бензолгекса-*н*-гептаноат 	$K \xrightarrow{81} D \xrightarrow{87} I$

K – твердое кристаллич. состояние, *I* – изотропная жидкость (расплав), *N* – нематики, *S* (S_A, S_B, S_F – смектики, *D* – дискотики, *Ch* – холестерики

Лиотропные Ж. к. образуются при растворении нек-рых в-в в определенных р-рителях. Напр., водные р-ры мыл, полипептидов, липидов, белков, ДНК и др. образуют Ж. к. в определенном интервале концентраций и т-р. Структурными единицами лиотропных Ж. к. являются надмолекулярные образования разл. типов, распределенные в среде р-рителя и имеющие цилиндрич., сферич. или др. форму.

В зависимости от характера расположения стержнеобразных молекул различают три осн. типа Ж. к. – смектический, нематический и холестерический.

В смектич. Ж. к. (их наз. смектиками, обозначают *S*) молекулы располагаются в слоях. Центры тяжести удлиненных молекул находятся в равноотстоящих друг от друга плоскостях и подвижны в двух измерениях (на смектич. плоскости). Длинные оси молекул могут располагаться как перпендикулярно к плоскости смектич. слоя (ортогональные смектики, рис. 1,*а*), так и под нек-рым углом к слою (наклонные смектики, рис. 1,*б*). Кроме того, возможно



а *б* *в*

Рис. 1. Структура смектических (*а* и *б*) и иематических (*в*) жидких кристаллов (*а* – ортогональное, *б* – наклонное расположение молекул).

упорядоченное и неупорядоченное расположение молекул в самих слоях. Все это обусловливает возможности образования разл. полиморфных модификаций. Известно св. десятка полиморфных смектич. модификаций, обозначаемых буквами латинского алфавита, смектики *A*, *B*, *C* и т. д. (или S_A, S_B, S_C и т. д.). Формирование смектич. фаз характерно для жидкокристаллич. соед., молекулы к-рых содержат длинные концевые алкильные или алкоксильные группы Y и Z с числом атомов углерода $\geqslant 4$–6.

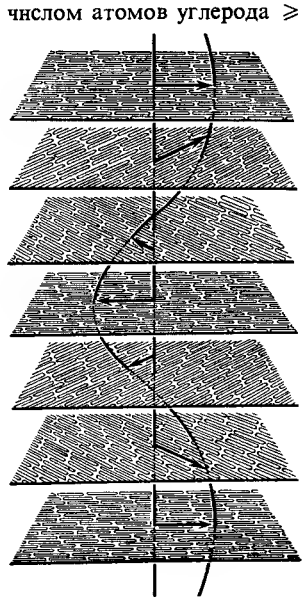


Рис. 2. Структура холестерических жидких кристаллов; пунктиром изображен шаг спирали; стрелки указывают направление длинных осей молекул.

Нематич. Ж. к. (нематики *N*) характеризуются наличием ориентационного порядка, при к-ром длинные оси молекул расположены однонаправленно при беспорядочном расположении центров тяжести молекул (рис. 1,*в*). Нематич. тип Ж. к. образуют соед., в молекулах к-рых имеются короткие алкильные или алкоксильные группы (число атомов углерода $\leqslant 3$).

Холестерич. тип мезофазы (холестерики *Chol*) образуется двумя группами соед.: производными оптически активных стероидов, гл. обр. холестерина (отсюда назв.), и нестероидными соед., принадлежащими к тем же классам соед., к-рые образуют нематич. Ж. к., но обладающими хиральностью (алкил-, алкоксн-, ацилоксизамещенные азометины, производные коричной к-ты, азо- и азоксисоединения и др.). В холестерич. Ж. к. молекулы расположены так же, как в нематических, но в каждом слое молекулы повернуты относительно их расположения в соседнем слое на определенный угол. В целом реализуется структура, описываемая спиралью (рис. 2). В-ва с дискообразными молекулами (дискотики *D*) могут образовывать Ж. к., в к-рых молекулы упакованы в колонки (имеется дальний порядок в ориентации плоскостей дискообразных молекул) или расположены так же, как в нематиках (дальний порядок отсутствует) (рис. 3, *а* и *б*).

Своеобразная структура жидкокристаллич. соед., обеспечивающая сочетание упорядоченности в расположении молекул с их высокой подвижностью, определяет широкие области практич. использования Ж. к. Направление преимуществ. ориентации молекул, характеризуемое аксиальным единичным вектором, или директором, может легко изменяться под воздействием разл. внеш. факторов – т-ры, мех. напряжений, напряженности электрич. и магн. полей.

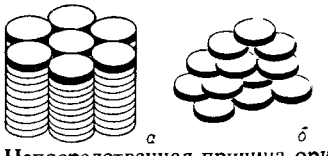


Рис 3 Структура дискотических жидких кристаллов *а* колончатая фаза, *б* нематическая фаза

Непосредственная причина ориентации или переориентации директора – анизотропия вязкоупругих, оптич., электрич. или магн. св-в среды. В свою очередь, изменение преимуществ. ориентации молекул вызывает изменение оптич., электрич. и др. св-в Ж. к., т. е. создает возможность управления этими св-вами посредством сравнительно слабых внеш. воздействий, а также позволяет регистрировать указанные воздействия. Электрооптич. св-ва нематич. Ж. к. широко используют в системах обработки и отображения информации, в буквенно-цифровых индикаторах (электронные часы, микрокалькуляторы, дисплеи и т. п.), оптич. затворах и др. светоклапанных устройствах. Преимущества этих приборов – низкая потребляемая мощность (порядка 0,1 мВт/см^2), низкое напряжение питания (неск. В), что позволяет, напр., сочетать жидкокристаллич. дисплеи с интегральными схемами и тем самым обеспечивать миниатюризацию индикаторных приборов (плоские телевиз. экраны).

Спиральная структура холестериков определяет их высокую оптич. активность (к-рая на неск. порядков выше, чем у обычных орг. жидкостей и твердых кристаллов) и способность селективно отражать циркулярно поляризованный свет видимого, ИК и УФ диапазонов. При изменении т-ры, состава среды, напряженности электромагн. поля изменяется шаг спирали, что сопровождается изменением оптич. св-в, в частности цвета. Это позволяет измерять т-ру тела по изменению цвета Ж. к., контактирующего с пов-стью тела. Жидкокристаллич. термография используется в технике для визуализации ИК, СВЧ излучений, в качестве неразрушающих методов контроля в микроэлектронике и др., в медицине – для диагностики ряда сосудистых и острых воспалит. заболеваний.

Особое место среди жидкокристаллич. в-в занимают полимеры. Термотропные полимерные Ж. к. получают «хим. включением» мезогенных групп в состав линейных и гребнеобразных макромолекул. Это позволяет не только значительно увеличить кол-во жидкокристаллич. в-в, но и существенно расширить общие представления о природе жидкокристаллич. состояния. На основе полимеров можно получать жидкокристаллич. стекла, пленки, волокна и покрытия с заданными анизотропными св-вами. Мезогенные группы макромолекул легко ориентируются в мезофазе под действием внеш. полей (мех., электрич., магнитных), а при послед. охлаждении полимера ниже т-ры стеклования полученная анизотропная структура фиксируется в твердом состоянии. Использование лиотропного жидкокристаллич. состояния на стадии переработки жесткоцепных полимеров – новый путь получения высокопрочных высокомодульных полимерных материалов.

Ж. к. открыты в 1888 Ф. Рейнитцером и О. Леманом. Число описанных Ж. к. превышает десятки тысяч и непрерывно увеличивается.

Лит Жен П Ж де, Физика жидких кристаллов, пер с англ, М, 1977, Блинов Л М, Электро- и магнитооптика жидких кристаллов, М, 1978, Платэ Н А, Шибаев В П, Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы, М, 1980, Пикин С А, Структурные превращения в жидких кристаллах, М, 1981, Сонин А С, Введение в физику жидких кристаллов, М, 1983, Америк Ю Б, Кренцель Б А, Химия жидких кристаллов и мезоморфных полимерных систем, М, 1981, Современная кристаллография, т 4, М, 1981, с 425 83

В П Шибаев

ЖИ́ДКИЕ УДОБРЕ́НИЯ, водные р-ры или суспензии минер. и нек-рых орг. удобрений. Наиб. распространены минер. азотсодержащие и комплексные Ж. у.

Азотсодержащие Ж. у.: жидкий (безводный) NH_3 (самое конц. азотное удобрение, 82,2% N); *аммиачная вода* – 25%-ный р-р NH_3 (20,5% N); т. наз. аммиакаты – р-ры (плотн. 0,9–1,25 г/см^3) аммиачной и кальциевой селитр, а также карбамида (мочевины) в аммиачной воде (28,0–45,5% N); углеаммиакаты – р-ры (плотн. 1,1–1,4 г/см^3) карбоната и гидрокарбоната аммония и карбамида (18–35% N, ок. 12% CO_2); плавы р-ры (плотн. 1,26–1,33 г/см^3) аммиачной селитры и карбамида (32% N). Применение этих удобрений (содержащих, за исключением плавов, своб. NH_3) затруднено вследствие необходимости их перевозки и хранения в герметичной (давление до 1,9 МПа) и коррозионностойкой таре. См. также *Азотные удобрения, Аммиак*.

Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) выпускают в виде нейтральных р-ров (плотн. 1,39–1,42 г/см^3) или суспензий, содержащих два либо три питат. элемента. Наиб. экономичны и перспективны азотно-фосфорные ЖКУ – р-ры фосфатов аммония, получаемые высокотемпературной аммонизацией (обработкой аммиаком) ортофосфорной или полифосфорных к-т. Эти р-ры имеют высокую концентрацию питат. в-в (содержат соотв. 10 и 11% N, 34 и 37% P_2O_5), низкую т-ру кристаллизации (−18 °С) и могут храниться не менее 6 мес без изменения физ.-хим. св-в. Упомянутые р-ры являются базисными для приготовления широкого ассортимента уравновешенных ЖКУ: двойных путем смешения (35–45 °С) с р-рами карбамида, аммиачной селитры или их смесями, тройных – добавлением к двойным KCl; в нек-рых случаях р-ры обогащают солями микроэлементов (напр., Mn), а также добавляют пестициды и стимуляторы роста растений. В результате получают ЖКУ, содержащие 27–30% питат. в-в, напр. состава 9% N, 9% P_2O_5, 9% K_2O или 6% N, 18% P_2O_5, 6% K_2O, кристаллизующиеся при т-ре ниже 0 °С. Суспендированные ЖКУ содержат твердую фазу, к-рая находится во взвешенном состоянии благодаря гелеобразующим соед. стабилизирующим добавкам сухой коллоидной глины (9–22 кг на 1 т удобрения); концентрация питат. в-в ($N + P_2O_5 + K_2O$) может достигать 45–54%. Осн. преимущества ЖКУ перед азотсодержащими – отсутствие своб. NH_3, перед твердыми удобрениями – не пылят, не гигроскопичны, не слеживаются.

Произ-во Ж. у. экономичнее (на 20%, иногда на 35–40%) произ-ва твердых минер. удобрений, т. к. отпадают такие технол. операции, как переработка, напр., NH_3 в азотную к-ту, аммиачную селитру или карбамид либо сернокислотное разложение фосфатов, а также физ.-мех. операции сушка, гранулирование, сортировка гранул и кондиционирование продукта. Ж. у. вносят в почву на определенную глубину (во избежание потерь азота при наличии своб. аммиака) или разбрызгивают по пов-сти поля спец. машинами. Расходы на транспортирование, хранение и внесение в почву Ж. у., несмотря на нек-рые трудности (особенно в случае азотсодержащих удобрений), также меньше (на 10–20%) по сравнению с твердыми удобрениями. По агрохим. эффективности оба типа удобрений совершенно равноценны, а на сероземных и черноземных почвах, имеющих щелочную р-цию, Ж. у. повышают урожайность с.-х. культур в большей степени, чем твердые удобрения. См. также *Комплексные удобрения*.

Лит Янишевский Ф В, Агрохимия жидких комплексных удобрений, М, 1978, Позин М Е, Технология минеральных удобрений, 5 изд, Л, 1983, с 243 50, 319 24, Артюшин А М, Державин Л М, Краткий справочник по удобрениям, 2 изд, М, 1984, с 31, 34, 45, 50, 51, 59, Кочетков В Н, Производство и применение жидких комплексных удобрений, 2 изд, М, 1986

Н Н Малахова, В М Лембриков

ЖИДКОКРИСТАЛЛИ́ЧЕСКОЕ СОСТОЯ́НИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, см. *Жидкие кристаллы*.

ЖИ́ДКОСТЕЙ АНАЛИЗА́ТОРЫ, приборы, измеряющие содержание (концентрацию) одного или неск. компонентов в

жидких средах; Ж. а. часто называют также приборы для определения св-в жидкостей (вискозиметры, плотномеры и др.). Различают Ж. а. лабораторные и промышленные (для контроля хим.-технол. процессов), стационарные, передвижные и переносные, непрерывного и циклич. действия и т. д. Метрологич. надежность Ж. а. обеспечивается комплексом проверок при их изготовлении и эксплуатации, базирующемся на использовании образцовых ср-в – исходных в-в и ср-в их аттестации, стандартных образцов и ср-в их приготовления, а также градуировочно-поверочных смесей высшей точности и образцовых приборов с повыш. точностными характеристиками (см. также *Метрология химического анализа*).

Лабораторные Ж. а. отличаются от промышленных универсальностью, т. е. возможностью решения большого числа аналит. задач. В каждом конкретном случае определение состава жидкостей лаб. приборами осуществляется с использованием соответствующих методик анализа и индивидуальных градуировок. При исследовании сложных смесей на основе комбиниир. методов анализа часто используют сочетания разных приборов, различающихся принципом действия (напр., хромато-масс-спектрометры). Совр. Ж. а., как правило, автоматизированы, имеют микрокомпьютерные управление и обработку результатов измерений, снабжены разл. сервисными устройствами (напр., для предварит. подготовки пробы), расширяющими область применения и эксплуатац. возможности приборов.

Ниже рассмотрены наиб. распространенные в химии и смежных областях приборы, к-рые м. б. изготовлены как в лаб., так и в пром. исполнении.

Оптические Ж. а. Действие их основано на взаимосвязи параметров (интенсивность, диапазон длин волн) электромагн. излучения с составом исследуемой жидкости. При прохождении излучения через жидкость его интенсивность ослабляется из-за поглощения (абсорбции), отражения и рассеяния. В дисперсионных Ж. а. используют излучение одной длины волны, полученное с помощью монохроматоров (призмы, дифракц. решетки); в недисперсионных приборах используют излучение, спектр к-рого состоит из набора длин волн. Различают Ж. а., работающие в след. областях спектра электромагн. излучения: УФ ($\lambda < 0{,}5$ мкм), видимой ($\lambda = 0{,}4$–$0{,}72$ мкм), ближней и средней ИК ($\lambda = 0{,}72$–20 мкм), длинноволновой ($\lambda > 20$ мкм).

Абсорбционные Ж. а. предназначены для определения изменения интенсивности излучения, прошедшего через анализируемую жидкость и поглощенного ею. Конструктивно распространены одно- и двулучевые приборы. В последних сравниваются интенсивности световых потоков, прошедших через исследуемую и эталонную жидкостн. С помощью этих приборов определяют содержание, напр., в воде полициклич. ароматич. углеводородов (предел обнаружения в УФ области спектра 10^{-3}–10^{-4}%), растворенного сахара (0–0,005% в видимой области), воды в метаноле (диапазон 0–0,5% в ИК области).

В атомно-абсорбционных Ж. а. измеряют изменение оптич. плотности атомного пара при поглощении атомами определяемого элемента светового излучения в диапазоне 0,3–0,8 мкм. Область применения: элементный анализ разных в-в, биол. жидкостей, электролитов, прир. и сточных вод и т. д. Число определяемых элементов достигает почти 70, предел обнаружения 10^{-4}–10^{-8}% (см. также *Атомно-абсорбционный анализ*). В атомно-эмиссионных Ж. а. элементный состав жидкостей устанавливают по атомным спектрам испускания. Число определяемых элементов превышает 40, предел обнаружения 10^{-4}–10^{-6}% (см. также *Спектральный анализ*).

Люминесцентные Ж. а. служат для измерения интенсивности свечения (спектральных линий) жидкости, обусловленного воздействием света (фотолюминесценция) и хим. р-ций (хемилюминесценция). С помощью этих приборов определяют разл. элементы в р-рах, напр. РЗЭ (предел обнаружения 10^{-3}–10^{-7} М), а также содержание в воде, напр., O_3 (1 мг/л), полициклич. ароматич. углеводородов (10^{-8}–10^{-9}%), хлорсодержащих ароматич. соед. и пестицидов (10^{-5}–10^{-6}%) и др. (см. также *Люминесцентный анализ*).

Действие флуоресцентных Ж. а. основано на измерении интенсивности и времени жизни флуоресценции жидкости или ее компонентов; рабочий диапазон длин волн обычно 0,2–1,2 мкм. Разновидность этих приборов – атомно-флуоресцентные, в к-рых мерой концентрации служит интенсивность флуоресцентного излучения атомов определяемого элемента, предварительно возбужденных светом (напр., в видимой области спектра). Преимуществ. область применения – элементный анализ смазочных масел; контроль качества пищ. продуктов; биохим., микробиол., цитологич., иммунохим. и геохим. исследования. Число определяемых элементов – св. 60, предел обнаружения 10^{-8}–10^{-9}% (см. также *Атомно-флуоресцентный анализ*).

В рефрактометрических Ж. а. измеряют показатель преломления (коэф. рефракции) жидкости в видимой области спектра. Области применения: анализ многокомпонентных смесей (напр., определение концентрации соли в морской воде; предел обнаружения до $5 \cdot 10^{-5}$ мг/мл); контроль качества пром. продукции (напр., измерение жирности молока и сливочного масла в пищ. произ-вах) и др. Действие поляризационных Ж. а. основано на измерении угла вращения плоскости поляризации монохроматич. света, прошедшего через р-ры оптически активных в-в. Области применения: сахариметрия (напр., определение глюкозы), анализ масел (напр., эфирных), к-т (напр., винной), водных р-ров спиртов (напр., борнеола); предел обнаружения $2 \cdot 10^{-4}$% (см. также *Хироптические методы*).

Работа магнитооптических Ж. а. основана на изменении оптич. св-в жидкости под действием магн. поля, т. е. на использовании т. наз. магнитооптич. эффектов. К ним относятся вращение плоскости поляризации света (эффект Фарадея), термомагнитооптический (эффект Фарадея при повыш. т-ре), возникновение двойного лучепреломления (эффект Коттона – Мутона) и др. Распространенная область применения – определение концентраций бензола и его гомологов в технол. жидкостях.

Электрохимические Ж. а. объединяют группу приборов, в к-рых значения выходных сигналов (эдс, сила тока и др.), пропорциональных концентрациям контролируемых компонентов, определяются электрохим. явлениями. Последние происходят в электродных системах, погруженных в жидкости. Каждая система включает два и более электродов, электролит и внеш. электрич. цепь. Действие кондуктометрических Ж. а. основано на измерении электрич. проводимости электролитов. Области применения: определение концентраций к-т, солей и оснований, минер. в-в, растворенных, напр., в сахарном соке; контроль состава воды для питания энергетич. установок и т. д.; предел обнаружения 10^{-4} М (см. также *Кондуктометрия*). К этим приборам близки диэлькометрические, с помощью к-рых регистрируют зависимость диэлектрич. проницаемости от состава жидкости; эффективная область использования – анализ воды и орг. в-в (см. также *Диэлькометрия*).

Действие потенциометрических Ж. а. основано на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом (эдс системы) и термодинамич. активностью определяемого иона. Области применения: измерение pH р-ров, анализ нефти, сточных вод (определение содержания Cl_2 и др.), аминокислот в белках (напр., L-глутаминовой к-ты с пределом обнаружения $5 \cdot 10^{-4}$ М) и т. д. (см. также *Потенциометрия*).

Вольтамперометрические Ж. а. предназначены для определения зависимости силы тока от напряжения поляризации при электролизе р-ров или расплавов. Область применения – определение в широком диапазоне концентраций разл. в-в, напр. фенолосодержащих стабилизаторов в полимерах (предел обнаружения $5 \cdot 10^{-7}$ М). Разновидность вольтамперометрических Ж. а. – полярографические, используемые, напр., для количеств. определения микроэлементов, NaClO и H_2O_2 в отбеливающих р-рах, при ис-

следовании белков, аминокислот, нуклеиновых к-т, ферментов и т. д.; предел обнаружения 10^{-8}–10^{-9} М (см. также *Вольтамперометрия*).

В кулонометрических Ж. а. измеряют кол-во электричества, израсходованного при электролизе. Область применения ограничена в осн. микроэлементным анализом, а также анализом углеводородов и др.; предел обнаружения 10^{-8}–10^{-9} М (см. также *Кулонометрия*).

Тепловые Ж. а. Действие их основано на зависимости состава жидкости от изменения ее тепловых св-в или протекающих в ней тепловых явлений. С помощью термохимических (калориметрических) Ж. а. измеряют тепловой эффект хим. р-ции, одним из реагентов к-рой является определяемый компонент; эти приборы применяют, напр., для количеств. анализа к-т (HCl, HF, HNO_3, H_2SO_4) и оснований (NaOH, KOH). В основе работы термогравиметрических Ж. а.–изменение массы пробы жидкости при нагр. ее с постоянной скоростью, термокондуктометрических–определение теплопроводности жидкости, дистилляционных–измерение ее т-ры или степени перегонки; используют для определения мол. массы орг. в-в, при исследованиях иммунохим. р-ций, измерения осмотич. давления р-ров и др. Диапазоны измерений 0–100% (см. также, напр., *Калориметрия, Термогравиметрия*).

Хроматографические Ж. а. Действие их основано на разл. сорбционной способности компонентов, входящих в состав анализируемой жидкости. Последняя фракционируется в этих приборах, и затем разделенные компоненты детектируются посредством оптич., электро- и термохим. и др. методов. Области применения: анализ белков, антибиотиков, витаминов, углеводородов, спиртов, нукленновых к-т, нефти; определение содержания металлов в жидких средах, бензола и толуола в сточных водах и т. д. (см. также, напр., *Жидкостная хроматография, Тонкослойная хроматография, Эксклюзионная хроматография*).

Магнитные Ж. а. Действие их основано на измерении электромагн. энергии при ее резонансном поглощении атомами и молекулами анализируемой жидкости, обладающей магн. св-вами (напр., магн. проницаемостью). Наиб. распространены магнитно-резонансные Ж. а.–ЭПР- и ЯМР-приборы. Область их применения ограничена анализом спиртов, к-т и своб. радикалов с пределом обнаружения 10^{-8} моль (см. также *Электронный парамагнитный резонанс Ядерный магнитный резонанс*).

Радиоизотопные Ж. а. Действие их основано преим. на измерении интенсивности поглощения или испускания (ф-ция состава) ионизирующего излучения радиоактивным изотопом компонента анализируемой жидкости. Области применения: биохимия, медицина и др. Пределы обнаружения от 0,1–1 до 10^{-15}% (см. также, напр., *Мёссбауэровская спектроскопия, Рентгенорадиометрический анализ*).

Масс-спектрометрические Ж. а. Действие их основано на разделении ионов по их массам в магн. или электрич. полях; предназначены для качеств. либо количеств. анализа состава жидких сред. Области применения: анализ галоген- и серосодержащих соед., углеводородов, спиртов, альдегидов, кетонов, эфиров и др.; предел обнаружения 10^{-4}% (см. также *Масс-спектрометрия*).

Лит.: Андреев В. С., Попечителев Е. П., Лабораторные приборы для исследования жидких сред, Л., 1981. Оптические и титрометрические анализаторы жидких сред, под ред. М. А. Карабегова, М., 1983.

А. И. Шарнопольский.

ЖИДКОСТНА́Я ХРОМАТОГРА́ФИЯ, вид хроматографии, в к-рой подвижной фазой (элюентом) служит жидкость. Неподвижной фазой м. б. твердый сорбент, твердый носитель с нанесенной на его пов-сть жидкостью или гель. Различают колоночную Ж. х., в к-рой через колонку, заполненную неподвижной фазой, пропускают порцию разделяемой смеси в-в в потоке элюента (под давлением или под действием силы тяжести), и тонкослойную Ж. х. (см. *Тонкослойная хроматография*), в к-рой элюент перемещается под действием капиллярных сил по плоскому слою сорбента, нанесенного на стеклянную пластинку или металлич. фольгу, вдоль пористой полимерной пленки, по пов-сти цилиндрич. кварцевой или керамич. палочки, по волоске хроматографич. бумаги (см. *Хроматография на бумаге*). Разработан также метод тонкослойной Ж. х. под давлением (элюент прокачивают через слой сорбента, зажатого между пластинами).

Ж. х. применяется как аналитическая и препаративная (см. *Хроматография препаративная*).

В высокоэффективной Ж. х. (ВЭЖХ) используют колонки диаметром до 5 мм, плотно упакованные сорбентом с частицами малого размера (3–10 мкм); давление для прокачивания элюента до $3 \cdot 10^7$ Па (ее называют также хроматографией высокого давления). Варианты ВЭЖХ–микроколоночная хроматография на наполненных колонках малого диаметра и капиллярная хроматография на полых и наполненных сорбентом капиллярных колонках.

К Ж. х. обычно относят также гидродинамич. хроматографию, где неподвижная фаза отсутствует. В этом случае используют тот факт, что скорость потока элюента максимальна в центре полого капилляра и минимальна у его стенок, а разделяемые компоненты распределяются между движущимися с разной скоростью слоями элюента в соответствии со своими размерами или под влиянием наложенного в поперечном направлении внеш. силового поля (центробежного, электрического, магнитного).

Осиовиые виды. По механизму удерживания разделяемых в-в неподвижной фазой Ж. х. делится на *осадочную хроматографию*, адсорбционную, распределительную, *ионообменную хроматографию* (в т. ч. *ионную хроматографию*), ион-парную, *лигандообменную хроматографию, эксклюзионную хроматографию* (ситовую) и *аффинную хроматографию* (биоспецнфическую).

Осадочная Ж. х. основана на разл. р-римости осадков, образующихся при взаимод. компонентов анализируемой смеси с реагентом-осадителем. Преимущества метода в том, что получающиеся вдоль сорбента зоны имеют резкие границы, содержат осадки только одного в-ва и часто разделены зонами чистого сорбента. Метод пока не нашел широкого распространения.

Адсорбционная Ж. х. в зависимости от относит. полярности сорбента и элюента подразделяется на нормально-фазную и обращенно-фазную. В первом случае адсорбция в-в происходит на полярном сорбенте [напр., силикагеле, содержащем гидроксильные (силанольные) группы] из неполярного элюента благодаря донорно-акцепторному взаимод. или образованию водородных связей. Во втором–на пов-сти гидрофобизир. сорбента из полярного элюента благодаря дисперсионному (гидрофобному) взаимод. разделяемых молекул с пов-стью (образование водородной связи возможно в подвижной фазе с молекулами элюента, к-рый, как правило, содержит воду).

В распределительной Ж. х. разделение основано на распределении в-в между двумя жидкими фазами: неподвижной, нанесенной на пов-сть носителя, и подвижной элюентом. В зависимости от полярности жидких фаз возможны нормально-фазный и обращенно-фазный варианты. В первом случае на пов-сть или в поры пористого носителя наносится полярная жидкость, не смешивающаяся с неполярным элюентом, во втором–используется неполярная неподвижная фаза и полярный элюент.

К распределительной Ж. х. относится и экстракционная Ж. х., в к-рой неподвижной фазой служит орг. экстрагент, нанесенный на твердый носитель, а подвижной - водный р-р разделяемых соединений. В качестве экстрагентов используют диалкилфосфорные и алкилсульфоновые к-ты, фенолы (кислотные экстрагенты), триалкилфосфаты, фосфиноксиды и др. (нейтральные экстрагенты), амины, четвертичные аммониевые основания, а также серосодержащие фосфорорг. соед., хелатообразующие реагенты и др. Применяется для разделения и концентрирования неорг. соед., напр. ионов щелочных металлов, актиноидов, РЗЭ и др. близких по св-вам элементов, в процессах переработки отработаниого ядерного горючего.

В ионообменной Ж. х. разделение основано на разл. способности разделяемых ионов к р-ции ионного обмена с фиксир. ионами сорбента, образующимися в результате диссоциации ионогенных групп последнего. В зависимости от знака заряда фиксир. ионов различают катиониты (закреплен анион) и аниониты (закреплен катион) (см. *Иониты*). Разделение ионов регулируют подбором оптим. значений pH элюента и его ионной силы.

Вариант ионообменной Ж. х.–ионная хроматография, в к-рой разделенные анионы (катионы) детектируют в виде к-т (соотв. оснований) высокочувствит. кондуктометрическим детектором, а высокоэффективные колонки наполнены поверхностно-активным ионитом с небольшой емкостью.

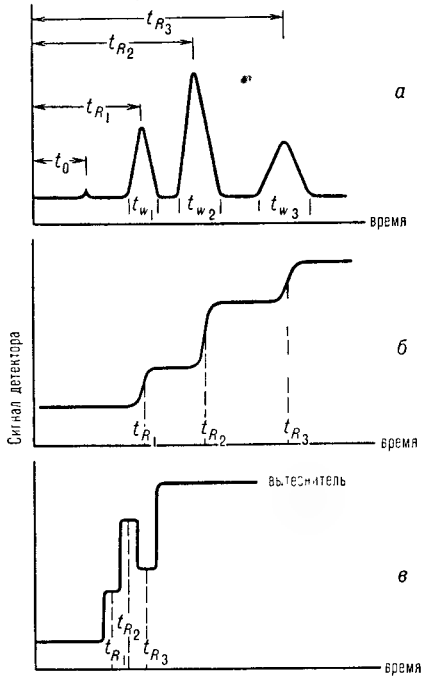
Ион-парную Ж. х. можно рассматривать как комбинацию адсорбционной и ионообменной; в качестве неподвижной фазы используют гидрофобизир. адсорбент, а подвижной – водно-орг. элюент с добавлением поверхностно-активных ионогенных соед. (ион-парных реагентов), напр. додецилсульфата Na или триметилцетиламмоний бромида. Разделение основано на удерживании ион-парного реагента на гидрофобной пов-сти адсорбента с образованием ионита, к-рый и проводит разделение ионогенных соединений. Возможно также образование ионных пар разделяемых ионов с ион-парным реагентом, к-рые затем удерживаются на гидрофобизир. пов-сти адсорбента.

Лигандообменная Ж. х. основана на разл. способности разделяемых соед. образовывать комплексы с катионами переходных металлов – Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) и др. – и фиксир. группами (лигандами) неподвижной фазы. Часть координац. сферы ионов металла занята молекулами воды или др. слабыми лигандами, к-рые могут вытесняться молекулами разделяемых соединений. Наиб. эффективна для разделения оптич. изомеров.

Аффинная Ж. х. основана на образовании прочной связи со специфич. группами неподвижной фазы (лигандами, аффинантами). Взаимод. лигандов с разделяемыми в-вами основано на биол. ф-ции последних. Так, при разделении ферментов лигандами служат их субстраты, ингибиторы или коферменты, токсинов – рецепторы, белков – антитела и т. д. Особенно эффективна в биотехнологии и биомедицине для выделения ферментов, белков, гормонов.

В эксклюзионной (ситовой, гель-проникающей, гель-фильтрационной) Ж. х. разделение основано на различиях в размерах молекул; молекулы малых размеров проникают в сравнительно тонкие поры сорбента и задерживаются в них, крупные молекулы либо не проникают в поры, либо проникают лишь в широкие поры и проходят колонку с незначит. удерживанием. Пов-сть сорбента и состав элюента подбирают так, чтобы исключить или уменьшить энергию адсорбц. взаимодействия (однако иногда при разделении олигомеров удобнее использовать адсорбц. механизм). Применяют для разделения олигомеров и полимеров (в т. ч. биологических).

Основные хроматографические величины и их определение. При разделении в-в с помощью Ж. х. могут применяться проявительный, фронтальный и вытеснительный варианты. Чаще всего используют проявительный вариант, при к-ром в колонку в потоке элюента вводят порцию разделяемой смеси. Выход компонентов смеси из колонки регистрируется на хроматограмме в виде пиков (рис., *а*). Из хроматограммы определяют времена удерживания несорбирующегося (t_0) и разделенных компонентов (t_{R_1}, t_{R_2} и т. д.) и ширину оснований пиков (t_{w_1}, t_{w_2} и т. д.). Зная объемную скорость элюента w, вычисляют: мертвый объем колонки $V_m = t_0 \cdot w$; исправленный удерживаемый объем компонента $V'_R = (t_R - t_0)w = t'_R w$, где t'_R – исправленное время удерживания компонента; коэф. емкости колонки по отношению к данному компоненту $k' = (t_R - t_0)/t_0 = V'_R/V_m$; эффективность колонки (характеризуется числом эквивалентных теоретич. тарелок) $N = 16(t_R/t_w)^2$; коэф. селективности $\alpha = t'_{R_2}/t'_{R_1} = V'_{R_2}/V'_{R_1} = k'_2/k'_1$ и разрешение $R_S = 2(t_{R_2} - t_{R_1})/(t_{w_1} + t_{w_2})$. Высота или площадь пиков характеризует концентрацию компонентов, а удерживаемые объемы – качеств. состав смеси. Идентификацию компонентов обычно проводят по совпадению времен удерживания со стандартными в-вами; используют также физ.-хим. или хим. методы.



Вариаиты жидкостной хроматографии: *а*) проявительный; *б*) фронтальный; *в*) вытеснительный.

При фронтальном варианте через колонку непрерывно пропускают смесь разделяемых в-в, к-рая играет роль подвижной фазы. Хроматограмма в этом случае представляет собой ступени, высоты к-рых пропорциональны коицентрациям компонентов; удерживаемые объемы определяют по времени удерживания компонентов (рис., *б*). При дифференцировании такой хроматограммы получают картину, как в проявит. варианте.

В вытеснит. варианте компоненты смеси, введенной в колонку, вытесняются элюентом, к-рый адсорбируется сильнее любого компонента. Порядок выхода компонентов определяется силой взаимод. их с пов-стью сорбента (рис., *в*).

Главный показатель, характеризующий Ж. х., – разрешение R_S двух в-в, к-рое связано с осн. хроматографич. величинами соотношением:

$$R_S = \frac{1}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_2}{1 + k'_2}\right)\sqrt{N}.$$

Коэф. емкости k' существенно влияет на величину R_S: при изменении k' от 0 до 10 (оптим. пределы) R_S сильно возрастает. Значение k' определяется уд. пов-стью сорбента и его кол-вом в колонке, а также константой адсорбц. равновесия (константой Генри). Коэф. селективности α определяется различием констант адсорбц. равновесия двух разделяемых компонентов. При увеличении α (от 1 до ~5) R_S резко возрастает, при дальнейшем увеличении α – меняется мало Селективность колонок зависит от хим. структуры пов-сти (в эксклюзионной хроматографии – геом. структуры) сорбента, состава элюента, т-ры колонки и строения разделяемых соединений. Т. к. сорбция хроматографируемых в-в в Ж. х. определяется попарным взаимод. трех осн. компонентов системы – сорбента, разделяемых в-в и элюента, то изменение состава элюента – удобный способ оптимизации процесса разделения.

Эффективность колонки зависит от размера частиц и структуры пор адсорбента, от равномерности набивки колонки, вязкости элюента и скорости массообмена Удлинение колонки не всегда приводит к улучшению разделения, т к возрастает сопротивление колонки, увеличивается давление элюента на входе и время проведения опыта, снижается чувствительность и точность анализа из-за уширения пика анализируемого компонента

При $R_S \geqslant 1$ пики двух в-в на хроматограмме разделяются практически полностью, с ростом R_S увеличивается время разделения, при $R_S < 1$ – разделение неудовлетворительное

В препаративной хроматографии в связи с введением сравнительно больших кол-в разделяемых в-в колонка работает с перегрузкой При этом снижается коэф емкости, возрастает высота эквивалентная теоретич тарелке, что приводит к уменьшению разрешения

Адсорбенты. Осн адсорбент – кремнезем (силикагель), гидроксилированный или химически модифицированный, используют также Al_2O_3, углеродные адсорбенты, полимеры, содержащие ионогенные, комплексообразующие группы или группы, способные к специфич взаимод с биологически активными в-вами

Размер частиц силикагеля в аналит колонках 3–10 мкм, в препаративных – 20–70 мкм Малый размер частиц увеличивает скорость массообмена и повышает эффективность колонки Совр аналит колонки длиной 10–25 см, заполненные силикагелем с размером частиц 5 мкм, позволяют разделить сложные смеси из 20–30 компонентов При уменьшении размера частиц до 3–5 мкм возрастает эффективность колонки, но и растет ее сопротивление и для достижения скорости потока элюента 0,5–2,0 мл/мин требуется давление (1–3) 10^7Па Силикагель выдерживает такой перепад давления, гранулы же полимерных сорбентов более эластичны и деформируются В последнее время разработаны механически прочные густосетчатые полимерные сорбенты макропористой структуры, приближающиеся по своей эффективности к силикагелям Форма частиц сорбента размером 10 мкм и выше не оказывает большого влияния на эффективность колонки, однако предпочитают сферич сорбенты, к-рые дают более проницаемую упаковку

Внутр структура частицы силикагеля представляет собой систему сообщающихся каналов Для Ж х используют сорбенты с диаметром пор 6–25 нм и уд пов-стью 600–100 $м^2/г$

Разделение в Ж х проводят в осн на силикагелях, модифицир р-цией алкил- и арилхлорсиланов или алкилэтоксисиланов с силанольными группами пов-сти С помощью таких р ций прививают группы C_8H_{17}, $C_{18}H_{37}$ или C_6H_5 (для получения сорбентов с гидрофобизир пов-стью), γ-аминопропильные нитрильные, гидроксильные (в диольных сорбентах) группы и др Сорбенты с гидрофобизир пов-стью углеродной природы получают также пиролизом орг соед на пов-сти силикагеля В ион-парной, лигандообменной и адсорбц хроматографиях используют метод динамич адсорбц модифицирования, при к-ром в элюент вводят незначит добавки адсорбирующегося на пов-сти адсорбента соед, содержащего функц группу, к-рая обеспечивает желаемый механизм разделения, напр при разделении углеводов на гидроксилир силикагеле в элюент добавляют пиперазин Возможна также постоянная адсорбц модификация пов-сти желаемым реагентом при использовании элюента, не смывающего последний

Элюенты должны элюировать анализируемые соед с оптим значениями k', обладать низкой вязкостью, обеспечивать необходимый уровень селективности, быть дешевыми, нетоксичными, инертными, совместимыми с методами детектирования (напр, с УФ детектором нельзя использовать в качестве элюента бензол)

В нормально-фазной хроматографии обычно используют углеводороды (гексан, гептан, изооктан, циклогексан) с добавлением небольших кол-в $CHCl_3$, изо-C_3H_7OH, диизопропилового эфира, в обращенно-фазной смесь воды с CH_3CN, CH_3OH, C_2H_5OH, диоксаном, ТГФ, ДМФА

Если компоненты разделяемой смеси имеют близкие значения k хроматографируют одним элюентом (изократич режим), если отдельные компоненты смеси сильно удерживаются сорбентом, используют серию элюентов возрастающей силы (ступенчатое или непрерывное градиентное элюирование)

Аппаратура. Совр жидкостной хроматограф включает емкости для элюентов, насосы высокого давления, дозатор, хроматографич колонку, детектор, регистрирующий прибор, систему управления и мат обработки результатов Элюенты подаются в насос через фильтр, задерживающий пылевые частицы (больше 0,2 мкм), иногда через элюенты пропускают небольшой ток гелия для удаления растворенного воздуха и предотвращения образования пузырьков в детекторе (особенно в случае водных и полярных элюентов)

В аналит хроматографах для подачи элюента в колонку используют поршневые насосы с системой обратной связи, позволяющие сглаживать пульсацию потока в пределах 1–2% и обеспечивать объемные скорости от 0,1 до 25 мл/мин при давлении до ~ 3 10^7 Па В микроколоночной хроматографии объемные скорости потока элюента ниже 10–1000 мкл/мин В случае градиентного элюирования используют неск насосов, к-рые управляются программатором и подают в камеру смешения 2–3 компонента элюента, оставляя постоянной общую скорость потока

Для введения пробы в колонку, находящуюся под большим давлением, без остановки потока используют спец микродозирующие краны, связанные с петлей известного объема для исследуемой пробы р-ра Разработаны дозировочные системы с автоматич отбором и вводом пробы с помощью микродозирующих кранов или шприцов

Колонки для ВЭЖХ изготовляют чаще всего из нержавеющей стальной полированной трубки длиной 10–25 см и внутр диаметром 3–5 мм Используют также стеклянные колонки, помещенные в металлич кожух, в микроколоночной хроматографии – набивные металлич колонки с внутр диаметром 1,0–1,5 мм, набивные стеклянные микроколонки диаметром 70–150 мкм и полые капиллярные колонки диаметром 10–100 мкм, в препаративной – колонки диаметром от 2 до 10 см и более

Для равномерного и плотного заполнения колонок сорбентом используют суспензионный метод набивки Суспензию готовят из сорбента и подходящей орг жидкости, к-рая подается под давлением до 5 10^7 Па в колонку

Для определения выходящих из колонки разделенных компонентов используют детекторы (см *Детекторы хроматографические*)

Для увеличения чувствительности детектора иногда применяют послеколоночную дериватизацию компонентов смеси Для этого с потоком элюента вводят такие реагенты, к-рые, взаимодействуя с разделенными в-вами, образуют производные с более выраженными св-вами, напр сильнее поглощают в УФ или видимой области спектра или обладают большей флуоресцирующей способностью и т д Иногда дериватизацию проводят до хроматографич анализа и разделяют производные, а не исходные в-ва

Регистрацию хроматограмм и обработку данных проводят с помощью самописца или мини-ЭВМ, к-рая также рассчитывает количеств характеристики и в нек-рых случаях, качеств состав смесей Микропроцессор обеспечивает автоматич ввод пробы, изменение по заданной программе состава элюента при градиентном элюировании, поддержание т-ры колонки

Применение. Ж х важнейший физ-хим метод исследования в химии, биологии, биохимии, медицине, биотехнологии Ее используют для анализа, разделения, очистки и выделения аминокислот, пептидов белков ферментов, вирусов, нуклеотидов, нуклеиновых к-т, углеводов, липидов, гормонов и т д, изучения процессов метаболизма в живых организмах лек препаратов, диагностики в медицине, анализа продуктов хим и нефтехим синтеза полупродуктов, красителей, топлив, смазок, нефтей, сточных вод, изучения изотерм сорбции из р-ра, кинетики и селективности хим

процессов. В химии высокомол. соед. и в произ-ве полимеров с помощью Ж. х. анализируют качество мономеров, изучают молекулярно-массовое распределение и распределение по типам функциональности олигомеров и полимеров, что необходимо для контроля продукции. Ж. х. используют также в парфюмерии, пищ. пром-сти, для анализа загрязнений окружающей среды, в криминалистике.

Хроматография как метод разделения в-в предложена М. С. Цветом в 1903 на примере Ж. х.

Лит.: Жидкостная колоночная хроматография, под ред. З. Дейла, К. Мацека, Я. Янака, пер. с англ., т. 1–3, М., 1978; Экстракционная хроматография, под ред. Т. Браун и др., пер. с англ., М., 1978; Snyder L. R., Kirkland J. J., Introduction to modern liquid chromatography, N. Y., 1979; Unger K. K., Porous silica. Its properties and use as support in column liquid chromatography, Amst., 1979 (Journal of Chromatography Library, v. 16); Kucera P., Microcolumn high-performance liquid chromatography, Amst., 1984 (там же, v. 28); Novotny M., Ishii D., Microcolumn separations columns, instrumentation and ancillary techniques, Amst., 1985 (там же, v. 30). *В. Я. Давыдов.*

ЖИДКОСТЬ, агрегатное состояние в-ва, промежуточное между твердым и газообразным. Жидкие тела текучи, не обладают определенной формой, могут образовывать своб. пов-сть и стремятся сохранить свой объем. На термодинамич. *диаграмме состояний* однокомпонентного (чистого) в-ва Ж. соответствует область между линиями кристаллизации и испарения. При давлениях и т-рах выше критич. значений $p_к$ и $T_к$ по своим св-вам Ж. и газ не различаются (см. *Критическое состояние*). Возможно существование термодинамически неустойчивой, т. наз. метастабильной, Ж., перегретой выше т. кип. или переохлажденной ниже т. заст. при данном давлении. Аморфные твердые тела (стекла) обычно рассматриваются как переохлажденные Ж. с очень малой текучестью. Мн. в-ва имеют промежут. состояние между Ж. и твердой кристаллич. фазой, в к-ром в-во отличается от Ж. анизотропией св-в, а от кристаллов – текучестью (см. *Жидкие кристаллы*). В данной статье рассматриваются однокомпонентные (чистые) Ж.; о двух- и многокомпонентных Ж. см. в ст. *Растворы*.

Важнейшие св-ва чистых Ж. в состоянии термодинамич. равновесия: плотность d, термический коэф. объемного расширения α_V, коэф. изотермич. сжимаемости β_T, теплоемкости C_p и C_V при постоянных давлении и объеме соотв., энтальпия испарения $\Delta H_{исп}$, поверхностное натяжение γ, диэлектрич. проницаемость ε, магн. восприимчивость χ, показатель преломления n. Процессы переноса в Ж. характеризуются коэф. вязкости η, теплопроводности λ и самодиффузии D. Св-ва Ж. вдали от критич. точки значительно слабее зависят от давления, чем от т-ры. Это часто позволяет пренебречь различием в св-вах Ж., измеренных при атм. давлении и при давлении насыщ. пара, и представить их только как ф-ции т-ры.

С ростом т-ры у большинства Ж. d, $\Delta H_{исп}$, ε, γ, n и особенно резко η и λ уменьшаются, а α_V, β_T, C_p и D возрастают. Такое поведение характерно для т. наз. нормальных Ж. По мере приближения к критич. давлению св-ва Ж. начинают заметно изменяться с давлением. Это, в первую очередь, связано с зависимостью плотности d от т-ры и давления, устанавливаемой термическим *уравнением состояния*. Подобие термодинамич. св-в отдельных групп нормальных Ж. (напр., членов одного гомологич. ряда) является основанием для вывода эмпирич. *соответственных состояний закона*. От нормальных Ж. отличают т. наз. ассоциированные Ж. (вода, спирты и т. п.), обладающие высокими значениями т. кип., $\Delta H_{исп}$, ε, d и др. св-в; жидкие металлы и полупроводники, для к-рых характерна высокая электрич. проводимость; расплавы солей, характеризующиеся электролитич. диссоциацией молекул с образованием катионов и анионов. Отдельную группу составляют квантовые Ж. (изотопы гелия), существующие при очень низких т-рах и проявляющие специфич. квантовые св-ва (напр., сверхтекучесть). Квантовой Ж. является жидкий гелий.

Плотность нормальных Ж. при атм. давлении обычно на два-три порядка превышает плотность газа при нормальных условиях, а их сжимаемость очень мала ($\beta_T \sim 10^{-9}$ м^2/Н). Это свидетельствует о значит. сближении молекул в Ж. Малое различие значений теплоемкостн Ж. и твердых тел указывает на сходный характер теплового движения в Ж. и твердых телах. Вместе с тем вид зависимостей η и D от т-ры говорит о более сложном характере теплового движения молекул в Ж. Считается, что молекулы Ж. совершают частые столкновения с ближайшими соседями и относительно более редкие перемещения, приводящие к смене окружения. Наличие сильного взаимного притяжения молекул обусловливает св-ва Ж. сокращать свою своб. пов-сть и охлаждаться при испарении, если отсутствует подвод тепла (соответствующие характеристики Ж. – поверхностное натяжение γ и энтальпия испарения $\Delta H_{исп}$). Последняя примерно на порядок превосходит среднюю энергию теплового движения.

Вблизи критич. состояния наблюдается ряд особенностей Ж.: $\Delta H_{исп}$, γ, D стремятся к нулю, а α_V, β_T, λ, C_p и C_V – к бесконечности. Характер изменения св-в в непосредственной близости критич. точки для большинства изученных Ж. универсален, т. е. не зависит от мол. строения Ж. (см. *Критические явления*).

Статистическая теория Ж. Совр. мол. теории Ж. основаны на экспериментально установленном наличии статистич. упорядоченности взаимного расположения ближайших друг к другу молекул – т. наз. ближнего порядка. Положения и ориентации двух или более молекул, расположенных далеко друг от друга, оказываются статистически независимыми, т. е. дальний порядок в Ж. отсутствует. Характер теплового движения молекул и составляющих их атомов, а также структура ближнего порядка, координац. числа и др. характеристики исследуются в осн. дифракционными методами – рентгеновским структурным анализом, нейтронографией, а также методами акустической и диэлектрической спектроскопии, ЯМР, ЭПР и др.

Статистич. теория Ж. ставит своей целью объяснение наблюдаемых особенностей структуры и предвычисление равновесных св-в (энтальпии, энтропии, поверхностного натяжения и др.) и динамич. св-в (вязкости, самодиффузии, поглощения звука и т. п.), исходя из законов движения и взаимод. частиц (атомов, молекул, своб. радикалов, ионов). С позиций этой теории чистые Ж. подразделяют на классические и квантовые – согласно законам, к-рым подчиняется движение частиц, и на ряд классов в соответствии с видами межчастичных сил, к-рые действуют в Ж.: 1) простые Ж.; к ним относят сжиженные благородные газы, жидкие металлы Na, Au, Sn и т. д., нек-рые мол. Ж. с молекулами, близкими к сферически симметричным (напр., CH_4, SF_6). Между частицами в простых Ж. действуют центр. силы: обменное отталкивание на малых расстояниях и слабое дисперсионное притяжение на больших (см. *Обменное взаимодействие, Дисперсионное взаимодействие*). 2) Неполярные молекулярные Ж. (N_2, Cl_2, CS_2, C_2H_6, C_6H_6, ...), к-рые отличаются от простых Ж. нецентральным характером отталкивания частиц, а также анизотропией сил взаимного притяжения, включающего дисперсионное и квадруполь-квадрупольное электростатич. взаимодействия. 3) Полярные Ж. (SO_2, CF_3Cl, C_6H_5Br и т. п.) с диполь-дипольным, диполь-квадрупольным и другими нецентральными электростатич. вкладами во взаимодействие молекул. В полярных Ж. существенную роль играет индукционное взаимод., связанное с взаимной поляризацией молекул. 4) Ассоциированные Ж.; к ним принадлежат, в частности, полярные Ж., молекулы к-рых взаимодействуют друг с другом с образованием *водородных связей* (спирты, амины, карбоновые к-ты, вода). Предполагается, что в таких Ж. существуют сравнительно устойчивые группы частиц комплексы. 5) Ж., частицы к-рых обладают незамкнутыми электронными оболочками (NO, NO_2, $AlCl_3$, Si, Ge, S и т. п.) и могут вступать в валентное взаимод. друг с другом. Их наз. реагирующими Ж., поскольку в них происходит образование и разрыв ковалентных и др. хим. связей. Полимерные Ж., а также Ж. со сплошной сеткой ковалентных связей (напр., SiO_2) обычно рассматриваются как предельный случай реагирующих Ж.

Наиб. успехи достигнуты статистич. теорией в изучении простых Ж. Для вычисления их термодинамич. ф-ций достаточно знать потенц. энергию парного взаимод. частиц и радиальную ф-цию распределения, задающую плотность вероятности нахождения двух частиц на определенном расстоянии друг от друга. Энергия парного взаимод. обычно определяется модельными потенциалами, напр. Леннард-Джонса (см. *Межмолекулярные взаимодействия*). Ф-ции распределения вычисляют, решая приближенные интегральные ур-ния, либо определяют на осиове эксперим. структурных исследований. Большое развитие получили расчетные методы численного эксперимента - Монте-Карло и *молекулярной динамики*. Метод Моите-Карло позволяет вычислять с помощью ЭВМ структурные характеристики и определять термодинамич. св-ва модельных Ж. с заданным законом взаимод. частиц. С помощью метода мол. динамики можно, помимо этого, изучать характер совместного теплового движения большого числа частиц и моделировать динамич. поведение Ж., т е. определять коэф. переноса η, λ и D. Методами численного эксперимента установлено, что структура ближнего порядка простых Ж. при заданной плотности определяется в осн. силами межмол. отталкивания. Это позволяет с успехом применять для расчета св-в простых, а также молекулярных и полярных Ж. термодинамич. теорию возмущений. В качестве начального приближения используют термодинамич. ф-ции, вычисленные для модельных систем сферически симметричных либо жестких несферич. частиц без взаимного притяжения, а вклад последнего учитывается как возмущение.

Для практич. вычислений широко используются также модельные решеточные теории - своб. объема, дырочные, кластерные и др., основанные на представлении о квазикристаллич. строении Ж. Каждая частица считается движущейся независимо от других в нек-ром силовом поле, обусловленном взаимод. с остальными частицами, находящимися в узлах пространств решетки. Это поле ограничивает возможность перемещения частицы пределами определенной ячейки; разность объемов ячейки и самой частицы представляет собой своб. объем ячейки, а сумма этих величин - свободный объем всей Ж. Понятие о своб. объеме оказывается полезным при рассмотрении процессов переноса в нек-рых Ж. Дальнейшим развитием решеточных теорий являются т. наз. дырочные теории, допускающие возможность отсутствия частиц в нек-рых ячейках. Несмотря на то что решеточные теории переоценивают упорядоченность Ж., многие св-ва Ж. (плотность, внутр. энергия и др.) передаются ими при правильном выборе параметров модели удовлетворительно.

Для объяснения поведения реагирующих и ассоциированных Ж. учитывают влияние на их структуру короткодействующих насыщаемых (т.е. локализованных между отдельными парами частиц) сил притяжения. Это влияние выражается в образовании различных связанных групп частиц: от димеров, тримеров и т.д. до цепочек, слоев и целых пространств. структур, обусловлеиных ковалентными лнбо водородными связями. Равновесные концеитрации димеров, тримеров и т.п. могут быть определены на основе закона действующих масс, а св-ва Ж. рассчитаны как св-ва жидкой смеси мономерных, димерных и др. молекул, находящейся в хим. равновесии. В практич. расчетах применяют т. наз. квазихимические модели, в к-рых константы равновесия не вычисляются, а рассматриваются как параметры. Такой подход оказывается полезным при описании как чистых Ж., так и р-ров.

В ряде случаев выделение отдельных ассоциатов либо соединений невозможно и вся Ж. становится одним «ассоциатом», в к-ром происходит образование и разрыв водородных или ковалентных связей (напр., SiO_2, H_2O при низких т-рах; см. также *Вода*). Последовательная статистич. теория таких Ж. пока далека от завершения; для исследования широко используют численные эксперименты, а также методы статистич. геометрии, основанные на моделях случайных сеток, и нек-рые другие.

Из-за сложного характера теплового движения частиц Ж. теория их динамич. св-в развита недостаточно. Процессы переноса качественно верно описывает теория Энскога, основанная на модели твердых сфер. Она позволяет выразить η, λ и D простых Ж. через их значения в газовой фазе и термодинамнч. св-ва Ж. Находит применение и т. наз. структуриая теория Эйринга, основанная на условном выделении в Ж. «газоподобных» и «твердоподобных» областей и соответствующей интерполяции св-в Ж. между св-вами газа и твердого тела.

Влияние жидкой среды иа протекание химических процессов может быть весьма значительным (см. *Клетки эффект*). Направление, в к-ром смещается хим. равновесие при переходе реагирующей смеси из газовой фазы в Ж., зависит от того, как изменяет введение реагентов структуру Ж. В нормальных Ж. равновесне смещается в сторону образования более компактных реагентов, т.е. молекул с меньшим собственным объемом. Изохорный тепловой эффект хим. р-ций мало изменяется при переходе из газовой фазы в Ж., т.к. энергия разрыва хим. связи обычно значительно превышает энергию взаимод. реагентов с молекулами Ж. Изменение изобарного теплового эффекта хим. р-ции м.б. значнтельным, т.к. оно связано со смещением равновесия при тепловом расширении Ж. Полярные и ассоциированные Ж. с высокими значениями ε способны значительно смещать равновесие электролитич. диссоциации и перестраивать локальную структуру вблизи растворенного иона (см. *Сольватация*).

Лит.: Фишер И.З., Статистическая теория жидкостей, М., 1961; Скрипов В.П., Метастабильная жидкость, М., 1972; Фреикель Я.И., Кинетическая теория жидкостей, Л., 1975; Крокстон К., Физика жидкого состояния, пер. с англ., М., 1978; Скрышевский А.Ф., Структурный анализ жидкостей и аморфных тел, 2 изд., М., 1980; Резибуа П., де Ленер М., Классическая кинетическая теория жидкостей и газов, пер. с англ., М., 1980; Займан Дж., Модели беспорядка, пер. с англ., М., 1982. *Е.С. Якуб.*

ЖИРНОГО РЯДА СОЕДИНЕНИЯ, то же, что *алифатические соединения*.

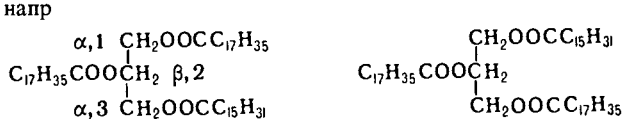
ЖИРОРАСТВОРИМЫЕ КРАСИТЕЛИ, синтетич. красители, хорошо р-римые в неполярных и малополярных орг. р-рителях. Не раств. в воде, что обусловлено отсутствием в молекулах полярных групп. Прнменяют для окрашивания пластмасс, бензинов, техн. жиров, масел, восков, материалов бытовой химии (мастик, лаков, обувных кремов и др.).

По хнм. строению относятся к азокрасителям, арилметановым и антрахиионовым красителям, нигрозинам, индулинам. Из жирорастворнмых азокрасителей наиб. важны: желтый К для бензинов, получаемый взаимод. анилина с N, N-диэтиланилином; оранжевый универсального наэначения, синтезируемый из анилина и 2-нафтола; желтый Ж и коричневый (из *м*-ксилидина и 1-фенил-3-метил-5-пиразолона и соотв. 1-нафтиламина и *м*-фенилендиамиина), красный Ж (из 4-аминоазобензола и 2-нафтола), предназначенные для крашения полистирола и полиметилметакрилата. Арилметановые Ж.к. включают основания триарилметаиовых красителей (малахитового зеленого, основного ярко-зеленого, основного синего К, основного фиолетового К, кристаллнч. фиолетового) и основания ксантеновых красителей (родамииов С и Ж). К антрахиноновым Ж.к. относятся 1-алкил- и 1-ариламиноантрахиноны, напр. 1-(4-бутиланилино)антрахиннон - индикатор для обнаружения утечки фторсодержащих хладагентов, а также 1,4-диалкиламиноантрахиноны, напр. 1,4-дизопропиламнноантрахинон краситель для бензинов. Наиб. прочны антрахиноновые красители, содержащие одну или две ариламиногруппы, напр. 1,8- или 1,5-*бис*-(*п*-толуидино)антрахинон (фнолетовый), 1,4-*бис*-(2,4,6-триметиланилино)антрахинон (ярко-синий), 2-бром-1-амино-4-(*п*-толуидино)антрахинон (чисто-голубой). 1,4-*бис*-(*п*-толундино)антрахинон (зеленый), применяемые для крашения пластмасс.

Лит. Коган И.М., Химия красителей, 3 изд., М., 1956, Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980; The chemistry of synthetic dyes, ed. by K. Venkataraman, v 8, N.Y.-L., 1978. *Г.М. Макаровская*

ЖИРЫ, в-ва животного (см. *Жиры животные*), растительного (см. *Растительные масла*) и микробного происхожде-

ния, состоящие в осн (до 98%) из триглицеридов (ацилглицеринов) полных эфиров глицерина и жирных к-т Содержат также ди- и моноглицериды (1–3%), фосфолипиды, гликолипиды и диольные липиды (0,5–3%), своб жирные к-ты, стерины и их эфиры (0,05 1,7%), красящие в-ва (каротин, ксантофилл), витамины A, D, E и K, полифенолы и их эфиры Хим, физ и биол св-ва Ж определяются входящими в его состав триглицеридами и, в первую очередь, длиной цепи, степенью ненасыщенности жирных к-т и их расположением в триглицериде В состав Ж входят в осн неразветвленные жирные к-ты, содержащие четное число атомов С (от 4 до 26) как насыщенные, так моно- и полиненасыщенные, в осн это миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, 9-гексадеценовая, олеиновая, линолевая и линоленовая к-ты Почти все ненасыщ к-ты растит Ж и большинства животных Ж являются *цис*-изомерами Ж жвачных животных содержат *транс*-изомеры Триглицериды, содержащие остатки разл к-т, существуют в виде неск изомеров положения, а также в виде разл стереоизомеров, напр



sn-1-2-Дистеароил-3-пальмитоилглицерин

sn-1-Пальмитоил-2,3-дистеароилглицерин

Триглицериды прир Ж содержат по крайней мере две разл жирные к-ты Различают триглицериды, содержащие три насыщ к-ты (S_3), две насыщ и одну ненасыщ (соотв *SSU* и *SUS*), одну насыщ и две ненасыщ (соотв *SUU* и *USU*) и три ненасыщ к-ты (U_3) (см табл)

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ В ЖИРАХ

Жир	Насыщ жирные к-ты, мол %	Триглицериды* мол %					
		S_3	*SSU*	*SUS*	*SUU*	*USU*	U_3
Какао	62 0	2 7	0 7	80 4	14 6		0,7
Пальмовыи	51	8 2	8 7	34 8	36 5	22	9 6
Хлопковыи	27	0 3	1 0	15 5	47 0	0 7	35 5
Соевый	18 3	0 3	1 8	6 0	36 5	1 9	53 5
Говяжий	68	28 8	15 8	32 8	17 9	2 2	2 5
Барании	60 6	21	40			32	7
Свинои	36	1 9	21 4	1 0	8 8	46 9	19 4

* Порядок символов соответствует 1 2 3 расположению к т в триглицериде

В растит Ж основная часть ненасыщ к-т расположена в β-положениях триглицеридов При большом кол-ве ненасыщ к-т они занимают также α-положения Насыщ к-ты в растит Ж расположены гл обр в α-положениях В животных Ж ненасыщ к-ты также преим занимают β-положение Исключением является свиной жир в нем β-положение преим занято насыщ к-тами даже при низком содержании последних

Физические свойства. Т-ры плавления индивидуальных триглицеридов, входящих в состав Ж, зависят от длины цепи, степени ненасыщенности жирных к-т и их расположения в триглицеридах Подобно большинству длинноцепочных соед, триглицериды могут кристаллизоваться в неск полиморфных формах Полиморфизм проявляют не только индивидуальные триглицериды, но и прир Ж состоящие из триглицеридов с близкими длинами кислотных цепей Ж, являющиеся смесью разл триглицеридов, не имеют четкой т-ры плавления Все Ж характеризуются значит увеличением объема при плавлении

При постепенном охлаждении жидкий Ж частично кристаллизуется и приобретает форму твердого тела, обладающего пластичностью Пластичность характерна для Ж, содержащих 10–30% кристаллич фазы В пластичном Ж кристаллы твердых триглицеридов образуют решетку, внутри к-рой находится значит кол-во жидкой фазы При дальнейшем охлаждении все триглицериды кристаллизуются и Ж теряет пластичность Последняя является ценным св-вом Ж, особенно пищевых Важная характеристика Ж – твердость, определяемая нагрузкой в г/см, необходимой для разрезания Ж в определенных условиях

Ж обладают низким давлением паров и кипят только в высоком вакууме (~ 250 °C при 0,001 мм рт ст) Плотность Ж зависит от мол массы жирных к-т и степени их ненасыщенности и м б рассчитана по ф-ле $d_{15}^{15} = 0{,}8475 + + 0{,}0003$ числа омыления $+ 0{,}00014$ иодного числа

Температурный коэф объемного расширения Ж 0,0007/К Показатель преломления Ж зависит от мол массы жирных к-т и степени их ненасыщенности $n_D^{40} = 1{,}4643 - 0{,}000066$ числа омыления $- 0{,}0096 \frac{\text{кислотное число}}{\text{число омыления}} + 0{,}0001171$ иодного числа Температурный коэф рефракции Ж 0,0036/К Из-за сильного межмол взаимод жирно-кислотных цепей вязкость Ж высока (η 2–4 мкПа с при 40 °C) Поверхностное натяжение большинства Ж на границе Ж воздух 30–35 мН/м

Энтальпия сгорания Ж (в Дж/г) определяется ф-лой $-\Delta H_{\text{сгор}} = 47645$ 4,1868 иодного числа 38,31 числа омыления и для большинства Ж составляет 39,5 кДж/г, $\Delta H_{\text{пл}}$ 120 150 Дж/г, C_p^0 ок 2 Дж/(г К)

Ж плохие проводники тепла и электричества Коэф теплопроводности 0,170 Вт/(м К), диэлектрич постоянная (30 40) 10^{-30} Кл м

Т всп большинства Ж 270–330 °C, т самовоспл 340–360 °C, характеристикой Ж является также т наз т-ра дымообразования (дымления), при к-рой происходит визуально заметное образование дыма вследствие разложения Ж Она падает с ростом кислотного числа Ж и лежит в пределах 160 230 °C

Ж неограниченно раств в диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, частично раств в этаноле (5–10%) и ацетоне, практически не раств в воде, но образуют с ней эмульсии В 100 г воды эмульгируются 10 мг говяжьего Ж, 50 мг свиного Ж раств небольшие кол-ва воды (0,1 0,4%) и значит кол-ва газов (7 10% по объему N_2, H_2, O_2 и до 100% CO_2) Р-римость H_2, N_2, O_2 возрастает с ростом т-ры, р-римость CO_2 падает

Химические свойства. Гидролиз Ж, конечные продукты к-рого глицерин и жирные к-ты, осуществляют в пром-сти нагреванием их с водой до 200 225 °C при 2–2,5 10^6 Па (безреактивный способ) или нагреванием при нормальном давлении в присут сульфокислот (катализатор Твитчела и контакт Петрова) Щелочной катализ применяют в процессах мыловарения (см *Мыла*) и при наличии в жирнокислотных цепях гидроксильных групп Скорости ферментативного гидролиза α- и β-сложноэфирных групп ферментом панкреатич липазой различны, что используют для установления строения триглицеридов Ж

Алкоголиз Ж, в частности метанолиз, используется как первая ступень непрерывного метода мыловарения Глицеролиз действием глицерина применяют для получения моно- и диглицеридов, используемых в качестве эмульгаторов Ацидолиз, напр ацетолиз кокосового Ж с послед этерификацией избытка уксусной к-ты глицерином, приводит к смеси состоящей из лауроилдиацетина, миристонлдиацетина и др смешанных триглицеридов, применяемой в качестве мягчителей нитроцеллюлозы Большое практич значение имеет р-ция двойного обмена ацильными радикалами в триглицеридах (переэтерификация), протекающая как внутри-, так и межмолекулярно и приводящая к перераспределению остатков жирных к-т При проведении этой р-ции в однофазной жидкой системе (ненаправленная переэтерификация) происходит статистич перераспределение кислотных остатков в образующейся смеси триглицеридов Направленная (многофазная) переэтерификация осуществляется при

такой т-ре, при к-рой высокоплавкие триглицериды находятся в твердом, а низкоплавкие – в жидком состоянии. При направленной переэтерификации Ж обогащаются наиб. высокоплавкими (S_3) и наиб низкоплавкими (U_3) триглицеридами. Ненаправленная и особенно направленная переэтерификация натуральных Ж используется для изменения их физ. св-в – т-ры плавления, пластичности, вязкости. Ацидолиз и алкоголиз Ж проводят преим. в присут. кислотных катализаторов, переэтерификацию – в присут. основных.

Большое значение имеют восстановление (см. *Гидрогенизация жиров*) и *цис-*, *транс*-изомеризация непредельных ацильных остатков триглицеридов. Изомеризацию *цис*-изомеров ненасыщ. к-т в *транс*-изомеры (элаидирование) проводят при 100–200 °С в присут. кат. – Ni, Se, оксидов N, S. При изомеризации полиненасыщ. к-т (рыбий Ж.) образуются к-ты с сопряженными двойными связями, обладающие высокой способностью к высыханию.

Прогоркание Ж. проявляющееся в появлении специфич. запаха и неприятного вкуса, вызвано образованием низкомол карбонильных соед. и обусловлено рядом хим. процессов Различают два вида прогоркания – биохим. и химическое. Биохим. прогоркание характерно для Ж., содержащих значительное кол-во воды и примеси белков и углеводов (напр., для коровьего масла). Под воздействием содержащихся в белках ферментов (липаз) происходит гидролиз Ж и образование своб. жирных к-т. Увеличение кислотности может не сопровождаться появлением прогорклости. Микроорганизмы, развивающиеся в Ж., выделяют др. ферменты – липооксидазы, под действием к-рых жирные к-ты окисляются до β-кетокислот. Метилалкилкетоны, образующиеся при распаде последних, являются причиной изменения вкуса и запаха Ж. Во избежание этого производится тщательная очистка Ж. от примесей белковых в-в, хранение в условиях, исключающих попадание микроорганизмов, и при низкой т-ре, а также добавка консервантов (NaCl, бензойная к-та).

Хим. прогоркание результат окисления Ж. под действием O_2 воздуха (автоокисление). Первая стадия – образование пероксильных радикалов при атаке молекулярным O_2 углеводородных остатков как насыщ., так и ненасыщ. жирных к-т. Р-ция промотируется светом, теплом и соед., образующими своб. радикалы (пероксиды, переходные металлы). Пероксильные радикалы инициируют неразветвленные и разветвленные цепные р-ции, а также распадаются с образованием ряда вторичных продуктов – гидроксикислот, эпоксидов, кетонов и альдегидов. Последние и вызывают изменение вкуса и запаха Ж. Для Ж., в к-рых преобладают насыщ. жирные к-ты, характерно образование кетонов (кетонное прогоркание), для жиров с высоким содержанием ненасыщ. к-т – альдегидное прогоркание. Для замедления и предотвращения хим прогоркания используют ингибиторы радикальных р-ций смесь 2- и 3-*трет*-бутил-4-гидроксианизола (БОА), 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидрокситолуол (БОТ), эфиры галловой к-ты, а также соед., образующие комплексы с тяжелыми металлами (напр., лимонная, аскорбиновая к-ты)

Биологическая роль. Ж - одна из осн. групп в-в, входящих, наряду с белками и углеводами, в состав всех растит. и животных клеток. В организме животных различают запасные и плазматич. Ж. Запасные Ж. откладываются в подкожной клетчатке и в сальниках и являются источником энергии. Плазматич. Ж. структурно связаны с белками и углеводами и входят в состав большинства мембран. Ж. обладают высокой энергетич ценностью при полном окислении в живом организме 1 г Ж выделяется 37,7 кДж, что в два раза больше, чем при окислении 1 г белка или углевода. Благодаря низкой теплопроводности Ж играют важную роль в теплорегуляции животных организмов, предохраняя животных, особенно морских, от переохлаждения. Вследствие своей эластичности Ж играют защитную роль в коже позвоночных и в наружном скелете насекомых. Ж необходимая составная часть пищи. Норма потребления взрослым человеком 80 100 г/сут

Анализ. Ж. не являются индивидуальными в-вами, поэтому для их определения мало применимы классич. методы анализа. Для сравнительной оценки чистоты Ж. и их идентификации определение т-ры плавления проводят в спец. стандартных условиях. Различают т-ру подъема, при к-рой образец, находящийся в открытом с обоих концов капилляре и помещенный в термостат, начинает подниматься к верху капилляра; т-ру растекания, при к-рой образец, помещенный в U-образный капилляр, начинает течь; т-ру просветления, при к-рой образец становится совершенно прозрачным Кроме того, определяют т-ры истечения и каплепадения на приборе Уббелоде. Определяется также т. наз. титр Ж. – т-ра застывания смеси жирных к-т, выделенных из данного Ж Титр Ж. – характерная величина, на к-рой не сказывается полиморфизм жирных к-т.

В количеств. анализе Ж. используют особые показатели. *Кислотное число* характеризует кол-во своб. жирных к-т в Ж. Содержание последних выражают также в % олеиновой к-ты, что численно равно половине кислотного числа, а также в градусах Кетстоффера – числе мл 1 н. KOH, необходимых для нейтрализации своб. к-т в 100 г Ж. Кол-во мг KOH, необходимое для омыления 1 г Ж., наз. *эфирным числом*, а сумма кислотного и эфирного чисел – числом омыления. *Гидроксильное число* определяет содержание в Ж. гидроксикислот, *иодное число* – общую ненасыщенность Ж. В отличие от I_2, родан присоединяется не ко всем двойным связям полинепредельных к-т: из двух связей линолевой к-ты родан присоединяется только к одной, из трех связей линоленовой – к двум. Сопоставление иодного числа и роданового числа – массы родана в г, присоединяющегося к 100 г Ж., позволяет количественно рассчитать соотношение разл. непредельных к-т. Содержание (в %) нелетучих и нерастворимых в воде жирных к-т в сумме с неомыляемыми в-вами определяется числом Генера.

Из спектральных методов для анализа Ж. применяют УФ спектроскопию (напр., линолевую к-ту определяют при 231–233 нм, элеостеариновую – при 260–280 нм, октадекантетраеновую при 290–320 нм); спектрофотометрию (определение каротиноидов, ксантофилла); ИК спектроскопию (определение *транс*-изомеров к-т, моно- и диглициридов, продуктов окисления – гидропероксидов, карбонильных соединений) и др. Для установления состава и строения Ж. широко используют также жидкостную (бумажную, колоночную, тонкослойную) и газожидкостную хроматографии.

Мировое произ-во Ж. 57031 тыс. т/год (1984). Из общего произ-ва растит. Ж. составляют 55–60%, Ж. наземных животных 35–40%, морских животных и рыб – 5%. Более $^2/_3$ производимых Ж. пищевые

Лит Либерман С Г, Петровский В П, Справочник по производству пищевых животных жиров, 4 изд, М, 1972, Тютюнников Б Н, Химия жиров, 2 изд, М, 1974, Беззубов Л П, Химия жиров, 3 изд, М, 1975, Ржавская Ф М, Жиры рыб и морских млекопитающих, М, 1976, Гринберг Г, Щепаньская Г, Модифицированные жиры, пер с польск, М, 1973, Лабораторный практикум по химии и технологии переработки жиров, М, 1983, Технология переработки жиров, под ред Н С Арутюняна, М, 1985, Handbook of lipid research, v 1, ed by D J Hanahan, N Y L, 1978, Fats and oils, chemistry and technology, ed by R J Hamilton, A Bhati, L, 1980 The lipid handbook, ed by F D Gunstone [a o], N Y, 1986

Д В Иоффе

ЖИРЫ́ ЖИВО́ТНЫЕ, прир. продукты, получаемые из жировых тканей нек-рых животных. По консистенции делятся на твердые и жидкие, по целевому назначению на пищ., мед., кормовые (ветеринарные) и технические. Твердые жиры содержатся в тканях наземных млекопитающих и птиц, жидкие в тканях морских млекопитающих и рыб, а также в костях и копытах наземных животных. Особое место средн Ж. ж. занимает молочный жир, составляющий осн. часть коровьего масла (82% сливочного, 98% топленого). Как жирно-кислотный состав (см. *Жиры*), так и св-ва разл. Ж. ж. колеблются в зависимости от возраста, пола, упитанности и др. характеристик животного (табл. 1 3)

Сырьем для получения говяжьего, бараньего, свиного и конского пищ. жира служит сало-сырец, получаемое при разделке туш животных. Наиб. богаты жиром (80%) клет-

чатка и ткани, окружающие внутр. органы. Жировое сырье содержит кроме жира влагу (2–10%), белки (0,5–10%) и минер. соли (до 1%).

Осн. метод выделения жира – вытопка. Перед вытопкой жировые ткани отделяют от мяса и измельчают. Различают два осн. способа вытопки – мокрый и сухой. При мокрой вытопке сырье находится в соприкосновении с водой или острым паром. Белки соединит. ткани при нагреве гидролизуются, частично растворяются и жир отделяется. При сухом способе содержащаяся в сырье влага испаряется при обычном давлении или под вакуумом. При этом белковые ткани дегидратируются, разрушаются и жир отделяется. Хим. способы вытопки осуществляют нагреванием жировой ткани с разбавленными (1,25–1,75%) водными р-рами щелочей или к-т. Щелочной способ применяют при вытопке свиного жира из мездры, кислотный – для получения техн. жиров. Хим. способы ускоряют процесс и повышают выход жира. Кроме этих методов выделения существуют и другие, не нашедшие пока широкого распространения, но являющиеся перспективными. Это – вытопка при помощи переменного электрич. тока высокой и сверхвысокой частоты, извлечение жира орг. р-рителями, ферментативный и электроимпульсионный способы.

Табл. 1 **ЖИРНО-КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ЖИРОВ НАЗЕМНЫХ ЖИВОТНЫХ, %** по массе

Жир	Насыщенные к-ты			Ненасыщенные к-ты		
	миристиновая	пальмитиновая	стеариновая	9-гексадеценовая	олеиновая	линолевая
Говяжий	3 3,3	24 29	21 24	2,1 2,7	41 42	2 5
Бараний	2,2 3	23 30	20 31	12 13	35 41	3 4
Свиной*	0,8 0,9	27 30	13–18	1,7 1,9	37 44	8–9
Конский	3,3 5	24 31	4 10	14 15	35 40	5 8
Птичий	0,8 1,7	20 26	4–9	3 9	33 46	10 22
Молочный	8 17	24 29	9 13	4	19 34	2

* Содержит также 2% арахидоновой и линоленовой к-т

Табл. 2. **ЖИРНО-КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ЖИРОВ РЫБ И МОРСКОГО ЗВЕРЯ, %** по массе

Кислота	Жир					
	треско вый		сельди	лососевый	китовый	тюлений
	мышцы	печень				
Миристиновая	0,4 4	1,7 5	4,5 11	2 6	5 16	3 5
Пальмитиновая	18 33	8 19	10 29	10 17	5 17	6 13
Стеариновая	2 5		0,7 4	2 6	0,6 5	0,4 3
9-Гексадеценовая	1 8	7 12	5 20	4 9	4 21	11 17
Олеиновая	8 32	17 31	7 26	18 29	14 38	22 42
Линолевая	0,3 2		0,5 3	1 2	0,5 5	1 3
9-Эйкозеновая	0,5 3,5	9 30	0,3–20	4 17	2 23	9 20
11,14-Эйкозадиеновая	0 1,5		0 2	0–0,7	0 2	0 1
Арахидоновая	1 4		0,3 1	0,5 1	0,6 5	0,4 12
Докозагексаеновая	8 39	8 19	2 14	6 19	2 9	1 15

Периодич. процессы при мокром способе осуществляют в открытых котлах с рубашкой, обогреваемых водой и паром, или в одностенных аппаратах, обогреваемых острым паром или огнем, при сухом способе – в вакуум-горизонтальных котлах. Недостаток периодич. процессов – длительность термич. обработки жирового сырья, что приводит к ухудшению качества жира – потемнению, увеличению кислотного числа, появлению запаха и т. п. Непрерывно-поточные установки для вытопки мокрым способом обеспечивают быстроту вытопки (время вытопки – неск. мин) и хорошие качества жира.

Жиры, получаемые из свежего сырья, обычно не нуждаются в дополнит. очистке. При наличии примесей – частиц шквары, влаги, а также при высоком кислотном числе и окраске жир подвергается дополнит. очистке путем отстаивания, фильтрования, сепарирования и рафинирования.

Пищ. говяжьи и бараньи жиры, получаемые вытопкой, имеют высокую т-ру плавления и низкую усвояемость. Для использования их в пищу требуется разделение на две фракции – высокоплавкий стеарин и низкоплавкий олеомаргарин. Разделение достигается отверждением высокоплавкой фракции при 30–32 °С и ее отделением – либо прессованием через хл.-бум. ткань, либо сепарированием после добавления детергента. Последний способ позволяет проводить непрерывное фракционирование. В результате получают 65–67% олеомаргарина, являющегося осн. сырьем для маргариновой пром-сти, и 33–35% стеарина, применяемого для отверждения жиров, используемых в кулинарии.

Для выработки костных пищ. жиров используют позвонки, бедренные, берцовые и головные кости скота. Содержание жира в костях невелико (6–8%), и даже при тщательном разрушении кости его трудно полностью извлечь. Тепловой способ выварки кости состоит в нагреве костей глухим или острым паром в открытых котлах или под давлением. Из-за длительности нагрева этот способ не позволяет получать жир высокого качества и ухудшает св-ва коллагена кости, идущей на дальнейшую переработку. Холодный способ состоит в воздействии на измельченную кость гидравлич. ударов большой частоты. В результате гидромех. воздействия происходит разрыв стенок жировых клеток и вымывание жира из кости. Образуется водно-жировая эмульсия, из к-рой получается чистый жир. При тепловом способе извлекается 40–60% жира, при холодном – 80%.

Мед. жир получают из печеночного жира тресковых рыб (треска, пикша, сайда), содержащего 1500–50000 МЕ/г витамина А и 40 200 МЕ/г витамина D, а также из под-

Табл. 3. **СВОЙСТВА ЖИВОТНЫХ ЖИРОВ**

Жир	d_{15}^{15}	Т пл., °С	Т заст., °С	Титр, °С	n_D^{40}	Число			
						омыления	Генера	кислотное	иодное
Говяжий	0,937 0,95	42 52	34 38	38 48	1,4566 1,4583	193 200	95 96	1,1 2,2	32 47
Бараний	0,937 0,961	44 55	39 45	43 48	1,4566 1,4583	191 200	94 95,5	1,2 2,2	31 46
Свиной	0,915 0,938	22 48	22 32	34 42	1,4577 1,4609	193 203	95 96	1,1 2,2	45 66
Конский	0,916 0,922	29 43	22 37			193 200		1,1 2,2	71 86
Костный	0,917 0,938	16 44	9 38		1,4679 1,4681	193 198	93 96	1,2 2,2	47 71
Молочный	0,936 0,931	28 36	16 23		1,452 1,457	233 240			25 42
Сельди	0,918 0,931				1,4701 1,4747	179 194	95 96	-	123 146
Тресковый (печень)	0,910 0,925				1,477 1,483*	175 200	93,5 96,6		150 175
Китовый	0,900 0,931		7 9	10 15	1,463 1,471	175 225		1,8	100 145
Тюлений	0,910 0,929		от 7 до 5		1,474 1,484*	158 200		4,0	145 193

* При 20 °С

кожного сала китов. Переработку сырья в этом случае осуществляют в мягких условиях для предотвращения разрушения витаминов – мягким щелочным гидролизом или экстракцией р-рителями (жидким пропаном или спиртами). Мед. жир из подкожного сала китов и тюленей получают обработкой сырья острым паром при пониж. давлении.

Техн. жиры (ворвань) получают в процессе произ-ва кормовой муки из разл. отходов рыбоконсервной пром-сти, из малоценного в пищ. отношении рыбьего сырья. Применяют сухой и мокрый способы вытопки, прессование и экстракцию. Экстракцию техн. рыбьего жира из прессованного сырья производят бензином или трихлорэтиленом. Из внутренностей рыб жиры выделяют также ферментативным способом, используя ферменты, находящиеся в пищеварит. органах рыб. Техн. жиры получают также из подкожного сала и мяса морских животных мокрой вытопкой под давлением. Получаемый китовый жир содержит разл. кол-во своб. жирных к-т и имеет разл. окраску – от светло-желтой до темной. На техн. нужды используют темные жиры; светлые, с содержанием своб. жирных к-т не более 6%, после гидрирования применяют для произ-ва маргарина (см. *Гидрогенизация жиров*).

Ж. ж. и продукты их переработки применяют как пищ. продукты или как сырье для получения таких продуктов, в качестве подкормки с.-х. животных, для произ-ва мыла и моющих ср-в, жирных к-т, глицерина, косметич. ср-в, смазочных материалов, ср-в обработки кожи, в медицине – как источник витамина А. Жиры рыб используют как добавки к высыхающим растит. маслам в произ-ве олиф и алкидных смол. Мировое произ-во разл. Ж. ж., в т. ч. в СССР (1984, тыс. т): говяжьего 6349, молочного 7032, рыбьего 1071.

Лит. см. при ст. *Жиры*. *Д. В. Иоффе.*

ЖИРЫ́ РАСТИ́ТЕЛЬНЫЕ, то же, что *растительные масла*.

З

ЗАГУЩЁННЫЕ МАСЛА́, маловязкие нефтяные масла с полимерными присадками, вводимыми в них в кол-вах 2–10% по массе. Присадки повышают вязкость З. м. при высокой т-ре и гораздо меньше при низкой, что улучшает вязкостно-температурные характеристики масел. Присадками служат гл. обр. полиметакрилаты (мол. м. 3–17 тыс.), полиизобутилен (4–25 тыс.), поливинилбутиловый эфир (т. н. винипол, мол. м. 5–12 тыс.). Из-за разложения присадок при высоких скоростях (напряжениях) сдвига и нагревании при т-ре св. 120 °С вязкость З. м. при эксплуатации может снижаться. Термоокислит. деструкцию частично подавляют введением антиокислит. присадок (ионол, дитиофосфат Zn и др.). При больших скоростях деформации для З. м. характерно временное уменьшение (аномалия) вязкости, определяющееся ориентацией и раскручиванием макромолекул присадок в потоке. З. м. чаще всего применяют как морозостойкие гидравлич. жидкости, моторные и трансмиссионные масла при т-рах от −60 до 150 °С. Произ-во З. м. в промышленно развитых странах достигает 50–70% от общего выпуска моторных и трансмиссионных масел.

Лит.: Каплан С. З., Радзевенчук И. Ф., Вязкостные присадки и загущенные масла, Л., 1982. *В. В. Синицын*

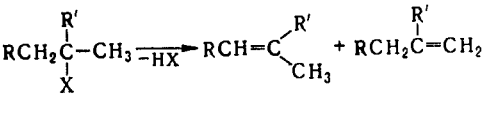
ЗАЖИГА́ТЕЛЬНЫЕ СОСТА́ВЫ, пиротехн. составы, а также горючие в-ва или их смеси, применяемые для снаряжения боеприпасов или огнеметов.

З. с. делятся на две группы: 1) составы с окислителями – оксидами Mn и Fe (см. *Термит*), нитратами или перхлоратами металлов [KNO_3, $Ba(NO_3)_2$, $KClO_4$]; плотн. таких З. с. св. 3 г/см^3, теплота сгорания (6–8) × 10^3 кДж/кг, т-ра горения до 3000 °С. 2) Составы, не содержащие окислителя и сгорающие с использованием кислорода воздуха (загущенные нефтепродукты, напр. *напалм*, сплавы Na, белый фосфор, сплав «электрон», содержащий ~90% Mg и др.); плотн. таких З. с. 0,8–2 г/см^3, теплота сгорания ок. 42·10^3 кДж/кг, т-ра горения 800–1000 °С.

Качество З. с. оценивается, как правило, кол-вом тепла, передаваемого поджигаемому материалу. Последнее определяется площадью и временем соприкосновения горящего З. с. с материалом. Эффективность действия З. с. зависит от состава и от конструкции изделия (боеприпаса), с помощью к-рого их применяют. Известны комбинированные боеприпасы, сочетающие зажигательное действие с др. видами поражения, напр. осколочно-зажигательные снаряды, бронебойно-зажигательно-трассирующие пули и др.

Лит. Шидловский А. А., Основы пиротехники, 4 изд., М., 1973, с. 210. Encyclopedia of explosives and related items, v 9, N. Y., 1980, p. 375–79. *А. А. Шидловский.*

ЗА́ЙЦЕВА ПРА́ВИЛО: при дегидратации вторичных и третичных спиртов в присут. сильных к-т и при дегидрогалогенировании вторичных и третичных алкилгалогенидов под действием оснований протон отщепляется преим. от наименее гидрогенизир. атома С с образованием соед. II:



I II III

Элиминирование по З. п. протекает в ряде случаев при разложении вторичных и третичных солей диазония ($X = N_2^+$), а также вторичных и третичных алкил- и арилсульфонатов ($X = AlkSO_2O$, $ArSO_2O$) под действием оснований.

В практике орг. синтеза обычно не встречаются примеры р-ций элиминирования, в к-рых З. п. выполнялось бы абсолютно; реально получаются смеси изомерных олефинов ф-л II и III. При элиминировании HX из соед. I получающийся наиб. замещенный олефин (ф-лы II) наз. образующимся по З. п., а терминальный олефин III – образующимся по правилу Гофмана (см. *Гофмана реакции*).

Элиминированию по З. п. способствует наличие в соед. I легко удаляющейся группы X; способность к такому отщеплению уменьшается в ряду $N_2^+ > I^- > Br^- > Cl^- > TsO^- > R_2S^+ > F^- > R_3N^+$ ($Ts - CH_3C_6H_4SO_2$, R – алифатич. радикал). Напр., при обработке 2-бром-, 2-тозилокси- и 2-диметилсульфониобутана этилатом Na в этаноле соотношения образующихся 2-бутена и 1-бутена составляют соотв. 81 : 19, 65 : 35 и 26 : 74. В р-циях, протекающих под действием алкоголятов, элиминированию по З. п. благоприятствует применение оснований с радикалом небольшого объема. Так, при использовании C_2H_5OK, *трет*-C_4H_9OK, *трет*-$C_5H_{11}OK$ и $(C_2H_5)_3COK$ в р-ции дегидрогалогенирования 2-метил-2-бромбутана соотношения образующихся соед. IV и V составляют соотв. 62 : 38, 27 : 73, 22 : 78 и 11 : 89:

$$CH_3CH_2CBr(CH_3)_2 \xrightarrow[-HBr]{} \rightarrow \underset{IV}{CH_3CH{=}C(CH_3)_2} + \underset{V}{CH_3CH_2C(CH_3){=}CH_2}$$

Увеличение объема радикалов R и R′ в исходном соед. препятствует протеканию р-ции по З. п., напр.:

$$CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} \rightarrow \underset{81\%}{CH_3CH{=}CHCH_3} + \underset{19\%}{CH_3CH_2CH{=}CH_2}$$

$$(CH_3)_3CCH_2CBr(CH_3)_2 \xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa} \rightarrow \underset{14\%}{(CH_3)_3CCH{=}C(CH_3)_2} + \underset{86\%}{(CH_3)_3CCH_2(CH_3){=}CH_2}$$

Образованию олефинов по З. п. способствует применение биполярных протонных р-рителей. Так, при проведении р-ции

$$CH_3CH_2CH(OTS)CH_3 \xrightarrow{C_2H_5ONa} \rightarrow \underset{VI}{CH_3CH{=}CHCH_3} + \underset{VII}{CH_3CH_2CH{=}CH_2}$$

в этаноле и ДМСО соотношения продуктов VI и VII составляют соотв 65 : 35 и 46 : 54.

Правило сформулировано А. М. Зайцевым в 1875. См. также *Элиминирования реакции*

Лит Общая органическая химия, пер с англ., т 1, М., 1981, с 176, 673 75, Кери Ф А, Сандберг Р Д, Углубленный курс органической химии, пер с англ., т 1, М., 1981, с 249 63 *Н Э Нифантьев*

ЗАЙЦЕВА ВАГНЕРА ПРАВИЛО: при присоединении протонных к-т к несимметричным ненасыщ. углеводородам, у к-рых атомы углерода при кратной связи имеют равное число атомов водорода, атом водорода к-ты присоединяется к атому углерода, связанному с бо́льшим алкильным остатком, напр.,

$$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3 + HI \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHICH_3$$

По З. В. п. протекает также присоединение полярных молекул по кратным связям; р-ция идет таким образом, что электроотрицат атом (или группа) полярной молекулы присоединяется к атому углерода, связанному с метильной группой, напр.

$$CH_3C{\equiv}CR + 2HOCl \rightarrow CH_3COCCl_2R + H_2O$$

По сравнению с *Марковникова правилом* для присоединения к терминальным алкенам и алкинам З. – В. п. выражено менее четко. Так, напр., присоединение HCl и HBr к *цис*- и *транс*-2-пентену в присут. каталитич. кол-в $FeHal_3$ идет практически в равных пропорциях по З. – В. п. и против него. Соотношения получающихся продуктов зависят также от строения радикала; напр., при присоединении NOCl к метилалкенам $CH_3CH{=}CHR$ соотношения образующихся аддуктов в соответствии и против З. – В. п. составляют в случае R = C_2H_5, *изо*-C_3H_7 и *трет*-C_4H_9 соотв. 6 : 4, 7,5 : 2,5 и 9 : 1.

Правило сформулировано А. М. Зайцевым и Е. Е. Вагнером в 1875.

Лит Вагнер Е Е, Зайцев А М, «Ж Рус физ -хим об-ва», 1875, т 7, с 293 312, Яновская Л А, Современные теоретические основы органической химии, М., 1978, с 267 *В Н Дрозд*

ЗАКРЫТАЯ СИСТЕ́МА, термодинамич. система, не обменивающаяся в-вом с окружающей средой (для *открытой системы* такой обмен возможен). З. с. заключена в непроницаемую для частиц (атомов, молекул, ионов) оболочку (реальную или воображаемую), но эта оболочка м. б. проницаемой для тепла и нежесткой, т. е. энергия З. с. и ее объем могут в общем случае изменяться, если эти параметры не закреплены дополнит. условиями изоляции (см. *Изолированная система*). При отсутствии хим. р-ций между компонентами системы масса каждого из компонентов в З. с. постоянна. Если в системе происходят хим. р-ции, массы реагирующих в-в изменяются таким образом, чтобы числа атомов каждого вида оставались постоянными.

Условия материальной изоляции следует учитывать при описании фазовых превращений в З. с. и определении числа ее степеней свободы (числа независимых *параметров состояния*, или вариантности). Полная вариантность (число независимых переменных, включая, помимо параметров состояния, массы фаз) для З. с. равна двум [правило Дюгема (Дюэма)]. *Н А Смирнова*

ЗАМА́ЗКИ, применяют при остеклении зданий и сооружений, пронз-ве отделочных, ремонтных, строит., футеровочных и др. работ, а также в лаб. практике. З. для стекольных работ подразделяют на отверждающиеся и неотверждающиеся.

Отверждающиеся З. пастообразные массы, приготовленные из мела (до 80% по массе), перетертого со связующими, к-рыми служат натуральные олифы (иногда с добавками минер. масел), талловое масло и т. д. (до 20%). Эти З. пластичны, быстро затвердевают, в дальнейшем не растрескиваются и не крошатся. Лучше других затвердевают З. на основе олиф из растит. масел – через 10–15 сут, на основе таллового масла через 30 сут. Для получения цветных З. к их компонентам добавляют красители.

Неотверждающиеся (универсальные) З. вязкие, не содержащие мела массы, к-рые практически не засыхают и м. б. использованы многократно. В состав их входят парафин, церезин, петролатум, канифоль, растит. масла и др.

Для заделывания щелей и трещин в полах, плинтусах, оконных переплетах, для уплотнения стыков, швов, герметизации клепаных, болтовых и иных соединений, радиоэлектронной аппаратуры, приборов, электропроводов применяют клеящие З. (см. *Мастики*), шпатлевки, герметики и т. д. Разнообразные З. для скрепления стеклянных, пластмассовых и металлич. деталей используют также в лабораториях. Пример т. наз. менделеевская З., употребляемая в расплавл. состоянии. По одному из рецептов в ее состав входят (в мас. ч.): канифоль 100, воск 25, мумия, охра или пемза 40, льняная олифа 0,1 1

З. могут быть огнеопасны и токсичны, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности

Лит см при ст *Мастики* *А М Юдин*

ЗАМА́СЛИВАТЕЛИ, см. *Текстильно-вспомогательные вещества.*

ЗАМЕ́ДЛЕННОГО РАЗРЯ́ДА ТЕО́РИЯ, см. *Электрохимическая кинетика*

ЗАМЕЩЕ́НИЯ РЕА́КЦИИ, происходят с обменом атомов или групп атомов в молекуле на др атомы или группы, обозначаются символом S (от лат substitutio – замещение)

В зависимости от способа расщепления связи элемент – уходящая группа (с распариванием пары электронов или ее сохранением) различают р-ции гомолитич (S_R) и гетеролитич замещения, последние в зависимости от того, у какого атома остается пара электронов, подразделяют на р-ции нуклеоф (S_N) или электроф (S_E) замещения, напр

$$\equiv C\ X + R \longrightarrow \equiv CR + X^{\cdot} \qquad S_R$$

$$\equiv Si\ Hal + Nu^- \longrightarrow \equiv Si{-}Nu + Hal^- \qquad S_N$$

$$\equiv C\ M + E^- \longrightarrow \equiv C{-}E + M^+ \qquad S_E$$

В р-циях гетеролитич замещения нуклеоф частица часто предоставляет свою электронную пару для образования новой связи не сразу, а постадийно, т е реализуется механизм замещения с переносом электрона и образованием промежут анион-радикальных частиц (напр, по механизму S_{RN} 1)

$$RX + Nu^- \rightarrow Nu^{\cdot} + [RX]^{\pm\cdot},\ [RX]^{\pm\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + X^-,$$
$$R^{\cdot} + Nu^- \rightarrow [RNu]^{\pm\cdot}$$
$$[RNu]^{\pm\cdot} + RX \rightarrow RNu + RX^{\pm\cdot}$$

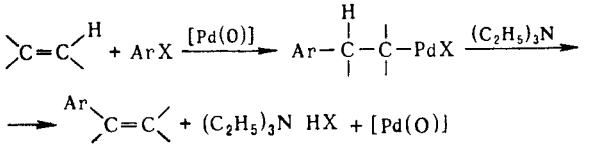
Иногда бывает трудно отнести замещение к к-л определенному типу, поскольку классификация зависит от того, какую молекулу считают субстратом, а какую – реагентом Напр, р-ция Вюрца $R{-}Hal + R'M \rightarrow R{-}R' + MHal$ – S_N-р-ция по отношению к RHal и S_E по отношению к $R'{-}M$

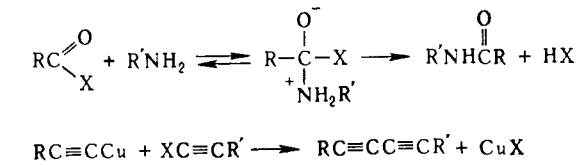
Гомолитич путь замещения у насыщ атома углерода осуществляется в осн по цепному радикальному механизму и характеризуется стадиями инициирования, роста и обрыва цепи (см *Радикальные реакции*) К важнейшим р-циям этого типа относятся гомолитич хлорирование (металепсия), радикальное нитрование (р-ция Коновалова), окисление углеводородов

Электроф и нуклеоф З р в зависимости от кинетич закономерностей разделяются на бн- и мономолекулярные Бимолекулярное замещение (S_N 2 и S_E 2) осуществляется через переходное состояние, в к-ром происходит одновременное образование новой и разрыв старой связи При мономолекулярном замещении атакующий агент (нуклеофил или электрофил) не принимает участия в лимитирующей стадии р-ции, а в молекуле субстрата происходит разрыв связи с образованием карбкатиона (механизм S_N 1), карбаниона (механизм S_E 1) или соответствующих им ионных пар $\equiv C^+X^-$ и $\equiv C\ M^+$

Стереохим результат замещения зависит от конкретного механизма р-ции и природы реагирующих соединений Р-ции S_N 2 в осн протекают с обращением конфигурации оптически активного атома углерода, р-ции S_E 2 соединений с σ-связью углерод металл в осн с сохранением конфигурации Остальные варианты замещения у алифатич атома углерода не стереоспецифичны

Нуклеоф замещение у ненасыщ атома углерода обычно характеризуется первонач присоединением агента по кратной связи с образованием интермедиата и послед отщеплением уходящей группы, напр при арилировании алкенов по Хеку, ацилировании аминов димеризации ацетиленидов по Кадио Ходкевичу

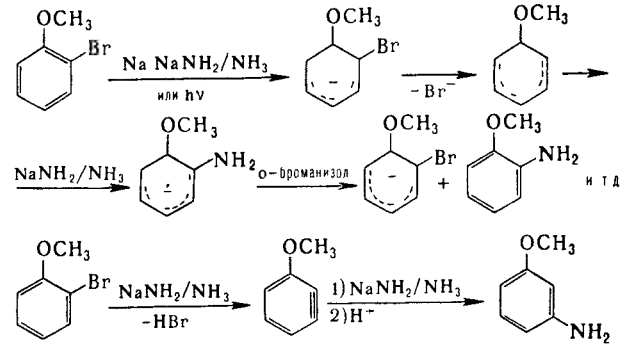




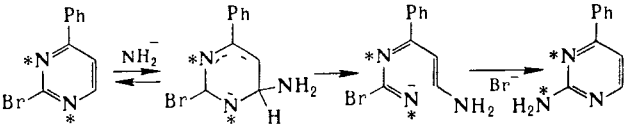
$$RC{\equiv}CCu + XC{\equiv}CR' \longrightarrow RC{\equiv}CC{\equiv}CR' + CuX$$

В ароматич ряду механизмы З р более разнообразны Наиб изучено электроф ароматич замещение (S_E Ar), протекающее с промежут образованием катионного σ-комплекса (см *Ароматические соединения*) К этому типу замещения относятся р-ции нитрования, сульфирования, азосочетания, алкилирования и ацилирования по Фриделю Крафтсу и др, причем скорость р-ции и место вхождения заместителя зависят от природы присутствующих в субстрате групп (ориентанты первого и второго рода) В качестве уходящей группы выступает обычно водород, хотя известны примеры замещения одной группы на другую (*ипсо*-замещение) Нуклеоф замещение в электронодефицитной ароматич. молекуле протекает чаще всего через стадию образования анионного σ-комплекса Др важнейшие механизмы нуклеоф замещения в ароматич ряду механизм S_{RN} 1 и ариновый, характеризующийся возникновением дегидробензолов

Изменение условий протекания одной и той же р-ции может привести к изменению механизма процесса и строения продуктов, напр



В гетероциклич ряду З р могут происходить с участием как заместителей, так и атомов самого кольца Примеры последнего варианта замещения р-ция Юрьева для взаимных превращ пиррола, фурана и тиофена, а также р-ции, протекающие по механизму ANRORC Эти р-ции протекают с раскрытием цикла и послед его замыканием, напр



В химии неорг соед примерами З р являются обмен лигандов в *координационных соединениях* вытеснение металла из соли под действием др металла и т д, напр

$$[Pt(NH_3)Cl_3] \xrightarrow{NH_3} [Pt(NH_3)_2Cl_2] + Cl$$

$$Fe + CuSO_4 \xrightarrow{H_2O} FeSO_4 + Cu$$

Независимо от механизма р-ции, к-рый в последнем случае относится к окислит-восстановит типу, результат процесса замещение

См также *Нуклеофильные реакции Одноэлектронный перенос Электрофильные реакции*

Лит Басоло Ф Пирсон Р Механизмы неорганических реакций пер с англ М 1971 Эфрос Л С Горелик М В Химия и технология промежуточных продуктов Л 1980 с 62 90 Общая органическая химия пер с англ т

т 1 ч 2 М 1981 там же т 7 ч 15 М 1984 Росси Р А Росси Р Х де Ароматическое замещение по механизму S_{RN} пер с англ М 1986

Д В Давыдов

ЗАНДМЕ́ЙЕРА РЕА́КЦИЯ, замена диазониевой группы в ароматич солях диазония на галоген или псевдогалоген в присут солей Cu(I), напр

$$ArN_2X \xrightarrow{CuX} ArX + N_2$$

X = Cl, Br, CN, NO_2, SO_3H, SCN, SH, N_3

Для введения хлора или брома р р соли диазония обычно добавляют при 0–35 °С к р ру галогенида Cu(I) (от 0,1 до 1 моля на 1 моль диазосоединения) в галогеноводородной к те Выходы галогенидов 70–95% Вместо солей меди можно применять порошок меди (р-ция Гаттермана) или соли др металлов (напр , $FeCl_2$) Иногда стадии диазотирования и замены диазониевой группы на галоген осуществляют без выделения промежут продукта

Для введения нитрильной группы р-р соли диазония нейтрализуют, смешивают при охлаждении с р-ром комплексной соли $Na[Cu(CN)_2]$ или $K[Cu(CN)_2]$, затем нагревают Выходы нитрилов обычно выше 60%

Скорость З р увеличивается при введении электроноакцепторных и уменьшается при введении электронодонорных заместителей в ароматическое ядро Побочные продукты при этой реакции – азосоединения биарилы и фенолы

Предполагаемый механизм замены диазогруппы на галоген включает образование лабильного комплекса диазоний-катиона с солью Cu(I) (лимитирующая стадия), напр

$$[C_6H_5-N^+\equiv N]Cl^- + Cu^ICl \rightarrow [C_6H_5N^+\equiv NCu^ICl_2] \xrightarrow{-N_2}$$

$$\rightarrow [C_6H_5^{\bullet} + Cu^{II}Cl_2] \rightarrow C_6H_5Cl + Cu^ICl$$

В ряду нафталина, фенантрена, бифенила З р обычно дает низкие выходы галогенидов, в этих случаях используют термич разложение двойных галогенидов диазония и ртути $[ArN_2]^+[HgHal_3]$ (р-ция Швехтена) Арилиодиды обычно получают нагреванием диазосоединений с р-ром KI арилфториды – по *Шимана реакции*

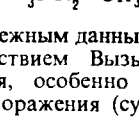
З р используют для пром синтеза промежут продуктов в произ-ве орг красителей, напр 8-хлор- и 8-цианонафталин-1-сульфокислот, хлортолуолов, 2-цианофенилтиогликолевых к-т

Р-ция открыта Т Зандмейером в 1884

Лит Эфрос Л С Горелик М В Химия и технология промежуточных продуктов Л 1980 с 334–40

Е М Рохлин

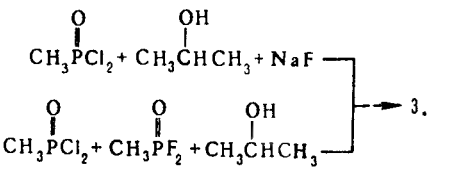
ЗАРИН (изопропиловый эфир метилфторфосфоновой к-ты), жидкость без цвета и запаха, т пл −54 °С т кип 151,5 °С (с разл), d_4^{20} 1 094, n_D^{20} 1,3830, η 1,82 мПа с (20 °С), lg*p* (в мм рт ст) = 9,8990 2850,9/T (при т рах от 0 до 60 °С), летучесть 11,3 мг/л (20 °С) смешивается во всех отношениях с водой и орг р-рителями Реагирует с нуклеоф реагентами (NuH) по схеме



$$CH_3P(O)(OC_3H_7\text{-}изо)F + NuH \longrightarrow CH_3P(O)(OC_3H_7\text{-}изо)Nu + HF$$

Медленно гидролизуется водой легко реагирует с водными р-рами щелочей аммиака и аминов (эти р-ции могут использоваться для дегазации З) Зависимость времени гидролиза на 50% (в часах) от величины pH (в интервале от 7 до 13) при 25 °С описывается ур-нием $\tau_{1/2} = 5{,}4 \times 10^8\ 10^{-pH}$ Термически устойчив до ~ 100 °С, деструкцию при нагр ускоряют в-ва кислого характера

З может быть получен по схеме



По зарубежным данным, З – ОВ, обладающее нервно-паралитич действием Вызывает поражение при любом виде воздействия, особенно быстро – при ингаляции Первые признаки поражения (сужение зрачков глаз и затруднение дыхания) у человека появляются при концентрации З 0 0005 мг л через 2 мин Смертельная концентрация при действии через органы дыхания в течение 10 мин – ок 0,007 мг/л, при действии через кожу – 0,12 мг/л $ЛД_{50}$ при резорбции через кожу и пероральном введении соотв 24 и 0,14 мг/кг Защита от З – противогаз, ср-ва защиты кожи, а также антидоты, напр атропин

В И Емельянов

ЗАРОЖДЕ́НИЕ НОВОЙ ФАЗЫ (зародышеобразование, нуклеация), процесс флуктуационного образования жизнеспособных центров выделения новой фазы при *фазовых переходах* первого рода Различают З н ф гомогенное (в объеме материнской фазы) и гетерогенное (на постороиних частицах, пов-стях сосудов и др) Закономерности З н ф и послед роста зародышей при кристаллизации, конденсации пара, кипении и расслаивании р-ров определяют строение образующихся *дисперсных систем* и должны учитываться при анализе условий протекания этих процессов в природе и технике

З н ф , как правило, происходит при метастабильном состоянии исходной системы При конденсации пара (рис 1)

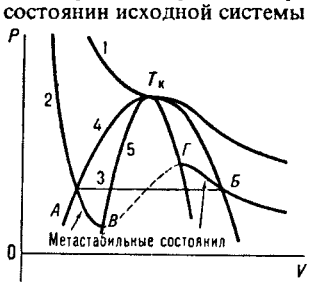


Рис 1 Зависимости давления от объема при критич т-ре (1) и ниже критич т-ры (2) пунктирная часть кривой 2 отвечает лабильным состояниям прямая 3 соединяет равновесные состояния жидкости и пара 4 бинодаль 5 спинодаль $T_к$ критич точка

область метастабильного состояния на диаграмме давление *p* – объем *V* расположена между бинодалью, т е кривой, соединяющей точки, отвечающие равновесным состояниям при разных т-рах *T* для жидкости и пара (соотв точки *А* и *Б*), и спинодалью – кривой, соединяющей точки, в к-рых $dp/dV = 0$ (точки *В* и *Г*) Под спинодалью расположена область абс неустойчивости системы (область лабильных состояний) Степень отклонения системы от равновесного состояния, или глубина ее внедрения в метастабильную область, характеризуется разностью хим потенциалов $\Delta\mu$ между метастабильной исходной фазой (И ф) и стабильной новой фазой (Н ф) $\Delta\mu = \mu_{и\,ф} - \mu_{н\,ф}$ Величина $\Delta\mu$ м б выражена через непосредственно измеримые величины с использованием обычных термодинамич соотношений (далее приводятся простейшие выражения, к-рые м б уточнены с помощью обычных термодинамич приемов, напр введением коэф активности)

при конденсации пара давление к-рого *p* $\Delta\mu = RT\ln(p/p_0)$, где p_0 – давление насыщ пара, *R* – универсальная газовая постоянная *T* – абс т ра p/p_0 пересыщение пара,

при кристаллизации однокомпонентных частиц из р-ра концентрации *c* $\Delta\mu = RT\ln(c/c_0)$ где c_0 – р-римость при т-ре кристаллизации c/c_0 пересыщение р ра

при кристаллизации расплава при т-ре *T* более низкой, чем т-ра плавления T_0 $\Delta\mu = \Delta H_{пл}\,\Delta T/T_0$ где $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления $\Delta T = T_0 - T$ – переохлаждение расплава,

при кипении при т ре *T*, более высокой чем т-ра кипения T_0, или давлении *p*, более низком, чем давление насыщ пара p_0 $\Delta\mu = \Delta H_{исп}\,\Delta T/T_0 = V_m(p_0 - p)$, где $\Delta T = T - T_0$ пере-

грев жидкости, V_m – ее молярный объем ($V_m = M/d$; M – мол. масса, d – плотность жидкости); давление p м. б. и отрицательным (для т. н. растянутых жидкостей, напр., в пузырьковых камерах, применяемых для регистрации элементарных частиц).

Термодинамическая теория З. н. ф., развитая Дж. Гиббсом (1876–78) и М. Фольмером (1939), учитывает уменьшение энергии системы при образовании зародыша вследствие перехода в-ва в термодинамически более стабильное состояние и рост энергии, связанный с образованием пов-сти раздела И. ф. – Н. ф. При гомогенном образовании сферич. зародыша радиуса r (капля, пузырькн) прн постоянных давлении и т-ре изменение своб. энергии Гиббса ΔG равно:

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - m\Delta\mu = 4\pi r^2\gamma - \frac{4\pi r^3}{3V_m}\Delta\mu, \qquad (1)$$

здесь γ – поверхностное натяжение (уд. свободная поверхностная энергия), m – кол-во в-ва Н. ф. в частице (в молях), V_m – его молярный объем. Зависимость $\Delta G(r)$ имеет максимум при $r = r_к$ (рис. 2), к-рому отвечает состояние неустойчивого равновесия между зародышем и И. ф. В этом состоянии хим. потенциал в-ва Н. ф. в зародыше, повышенный за счет действия капиллярного давления $\Delta p_\gamma = 2\gamma/r$, равен его хим. потенциалу в И. ф. В частицах с размером, меньшим $r_к$, хим. потенциал в-ва выше, чем в И. ф., и они стремятся уменьшить свой размер. Частицы, у к-рых r больше $r_к$, имеют более низкий хим. потенциал и могут неограниченно расти за счет перехода в-ва в них из материнской фазы. Частица с радиусом $r_к$ наз. поэтому критич. зародышем; $r_к = 2\gamma V_m/\Delta\mu$. Для его возникновения необходимо затратить работу $W_к$, равную (по Гиббсу) одной трети его поверхностной энергии:

$$W_к = \frac{1}{3}\gamma s_к = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2} \qquad (2)$$

($s_к$ пов-сть крнтич. зародыша). Величину $W_к$ можно рассматривать как высоту энергетич. барьера при З. н. ф.; его преодоление осуществляется флуктуационным путем (см. ниже). Чем больше глубина внедренння в метастабильную область ($\Delta\mu$), тем ниже высота энергетич. барьера $W_к$.

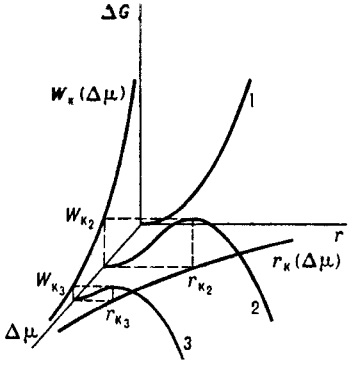


Рис. 2. Влияние глубины внедрения в метастабильную область $\Delta\mu$ на зависимость изменения термодинамич. потенциала Гиббса ΔG от радиуса зародыша новой фазы r, радиус критич. зародыша $r_к$ и работу его образования $W_к$. Кривая 1 – $\Delta\mu = 0$, кривые 2 и 3 отвечают возрастающим значениям $\Delta\mu$.

Работа образования критич. зародыша может уменьшаться прн гетерог. З. н. ф., напр. при образовании зародыша на смачиваемой нм пов-сти (рис. 3); при этом радиус кривизны

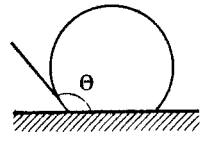


Рис 3 Гетерогенное образование зародыша на плоской пов-сти (θ краевой угол избират смачивания)

пов-сти критич. зародыша $r_к$ остается неизменным, а соотношение работ гетерог. $W_к^{гет}$ и гомог $W_к^{гом}$ образований критич. зародышей равно отношению их объемов. При возникновенин зародышей на плоской пов-сти:

$$W_к^{гет}/W_к^{гом} = \frac{1}{4}(1 - \cos\Theta)^2(2 + \cos\Theta) \qquad (3)$$

(Θ – краевой угол избират. смачивання, отсчитываемый в зародыше; рнс. 3). Работа образования критич. зародыша при гетерог. З. н. ф. всегда ниже, чем при гомогенном, и меняется от $W_к^{гом}$ до 0 при изменении Θ от 180° до 0°. З. н. ф. еще более облегчается на дефектах структуры пов-сти – в царапинах, порах и др. С этим, в частности, связано использование пористых «кипятильников» при перегонке.

Прн гомог. образовании кристаллнч. зародышей (при затвердевании, кристаллизации из р-ра) их форма определяется условием Гиббса – Кюри минимума поверхностной энергии зародыша $\sum\gamma_i s_i$, где γ_i и s_i – соотв. уд. свободные поверхностные энергии и площади i-х граней кристалла. Этому условию отвечает соотношение Вульфа: $\gamma_i/h_i = \text{const}$, где h_i – расстояние i-й грани от центра кристалла. Зависимость $\Delta G(h_i)$ при образованни крнсталлич. зародышей сходна с выраженнем (1), но численные коэф. оказываются иными. Часто выраженне (1) применяют и при рассмотрении образования кристаллич. зародышей, подразумевая под величиной γ нек-рое усредненное (эффективное) значеине уд. поверхностной энергни зародыша. Прн гетерог. образовании крнсталлич. зародышей важное значение имеет структурное соответствие зародыша и матрицы, на к-рой он образуется. Выделение крнсталлич. фазы иа подложке с близкими параметрами их крнсталлич. структуры наз. эпнтаксиальным ростом. Как особый вид гетерог. З. н. ф. можно рассматривать возникновенне двухмерных зародышей при крнсталлизацин: новых атомарных (молекулярных) плоскостей с высотой a, равной межплоскостному расстоянию. При этом для зародышей квадратной формы с длиной ребра l:

$$\Delta G \simeq 4\gamma a l - \frac{a l^2}{V_m}\Delta\mu, \qquad (4)$$

критнч. размер зародыша $l_к = 2\gamma V_m/\Delta\mu$, работа его образования $W_к = 4\gamma^2 a V_m/\Delta\mu$. Возникновение двухмерных зародышей может определять скорость кристаллизации.

При З. н. ф. в кристаллич. фазе необходимо учнтывать энергию упругих напряжений, возникающих из-за различия плотностей И. ф. и Н. ф.

В ряде случаев, особенно для высоковязких (напр., полимерных) систем, м. б. достигнута область абс. неустойчивости. При происходящем при этом «спинодальном распаде» З. н. ф. не связано с преодолеением энергетнч. барьера. З. н. ф. без преодоления энергетич. барьера возможно и при низких т-рах за счет проявлення квантовых эффектов («квантовое подбарьерное туннелнрованне»).

Кинетическая теория З. н. ф. – сложная проблема, рассмотрению к-рой посвящены работы Я. Б. Зельдовича, Я. И. Френкеля, Р. Беккера, В. Дёринга н мн. др. ученых. Возникновение способного к дальнейшему росту зародыша с размером, большим критнческого, рассматривается как флуктуацнонный процесс образования термодинамически невыгодного микросостояния, т. е. состояния, к-рому отвечает увеличение энергни системы.

Если величина $\Delta\mu$ мала, в системе возникает равновесное распределение зародышей по размерам, к-рое м. б. описано равновесной ф-цией распределения: $f_0(r) = N_1 \exp(-\Delta G(r)/kT)$, где k постоянная Больцмана, N_1 обычно рассматривается как числo мест, к-рые может занимать центр зародыша: оно приближенно равно числу молекул в единице объема системы (иногда учитываются нек-рые дополнит. энтропийные эффекты). Поскольку прн малых $\Delta\mu$ величина $W_к = \Delta G(r_к)$ велика, вероятность образования критич. зародышей пренебрежимо мала, а значит невозможно образование и термодинамически выгодных крупных зародышей, для к-рых $\Delta G(r) < 0$, и ф-ция распределения $f_0(r)$ относится только к докритич. зародышам. При достаточно высоком $\Delta\mu$ и низком $W_к$ появление критич. зародыша становнтся достаточно вероятным, а после присоединения к нему одной или неск. молекул его рост становится необратимым. Можно сказать, что в такой системе случайные процессы увеличения и уменьшения размеров зародышей ведут к их направленной «днффузни вдоль осн размеров» к закритич.

состоянию При этом устанавливается нек-рая стационарная ф-ция распределения зародышей по размерам $f(r)$, отличающаяся от равновесной $f_0(r)$ Частота образования закритич зародышей I (их число, возникающее в единицу времени в единице объема системы) описывается выражением вида

$$I = \omega z N_1 \exp\left(-\frac{W_к}{kT}\right) = \omega z N_1 \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2}\right] \quad (5)$$

В этом выражении $z = f(r_к) f_0(r_к)$ – «неравновесный фактор», к-рый, по Зельдовичу, пропорционален $(\gamma/kT)^{1/2}$ «Кинетич фактор» ω описывает скорость роста критич зародыша, обратную величину $1/\omega$ можно рассматривать как время жизни критич зародыша, т е время присоединения к нему еще одной молекулы переводящей его в закритич состояние Выражения для ω сложны и зависят от типа фазового перехода Так, для случая конденсацнн пара

$$\omega = s_к p/\sqrt{2\pi M k T/N_A} \quad (6)$$

(N_A – число Авогадро)

Существенная зависимость частоты образования зародышей (I) от $\Delta\mu$ приводит к тому, что гомог З н ф возможно только при достаточно высоких значениях $\Delta\mu$, после чего происходит резкий рост I с увеличением $\Delta\mu$ Дальнейший рост сверхкрнтич зародышей может определяться скоростью подвода в-ва из объема И ф скоростью отвода тепла, выделяющегося при фазовом переходе, или скоростью пристраивания молекул к пов-сти растущего зародыша Поскольку $\Delta\mu$ снижается вблизи растущей частицы, вероятность образования новых зародышей в системе со временем уменьшается Если скорость образования новых зародышей велика, а скорость их роста мала, образуется высокодисперсная система Это, в частности, возможно при введении в систему ПАВ (модификаторов первого рода по Ребиндеру), уменьшающих работу образования критич зародыша вследствие снижения поверхностного натяжения и затрудняющих дальнейший рост частиц в результате адсорбции на их пов стях Близкая к монодисперсной система м б получена при длит поддерживанин в системе пересыщения за счет медленно протекающей хим р-ции образования труднорастворимого в-ва (напр, получение золя серы при сливании разб р-ров $Na_2S_2O_3$ и серной или соляной к-ты), при введении большого числа зародышей (модификаторов второго рода) – этот метод используется в технологии, напр, TiO_2 При выращивании монокристаллов (напр, для полупроводниковой или лазерной техники) в системе постоянно поддерживают заданное пересыщение и отложение в-ва ведут на затравках С гетерог З н ф на кристалликах соли связано образование облаков

Дальнейшая эволюция дисперсной системы, образующейся при З н ф, м б связана с протеканием процессов коагуляции и переноса в-ва от малых частиц к более крупным (оствальдово созревание) Перенос обусловлен различием хим потенциала в-ва в частицах разных размеров (эффект Гиббса–Томсона)

При эксперим исследованиях З н ф в связи с трудностями измерения $I(\Delta\mu)$ часто определяют критич пересыщение $\Delta\mu_к$, соответствующее границе метастабильности т е точке вскипания перегретой жидкости, точке росы пересыщенного пара и т д Сложности эксперим исследования

1 Малые размеры зародышей, затрудняющие их прямое наблюдение Поэтому при кристаллизации из расплава пользуются методом «проявления» – И ф после выдержки при исследуемом переохлаждении быстро доводят до т-ры «проявления», при к-рой возникшие зародыши дорастают до видимых размеров, а новые не возникают Делением числа полученных зародышей на время выдержки получают скорость зарождения

2 Наличие неконтролируемых процессов гетерог З н ф, что затрудняет реализацию гомог зарождения, происходящего медленнее Число посторонних частиц уменьшают тщательной очисткой И ф Очень эффективен метод малых капель при диспергировании образца инородные частицы попадают лишь в нек-рые из капель, вызывая в них гетерог З н ф В основной же массе капель зарождение носит гомог характер Статистнч обработка экспериментов с ансамблем капель позволяет найти $I = (V_m\bar{\tau})^{-1}$, где V_m – объем капли, τ среднее время ожидания зародыша Очень высокие значения $I \simeq 10^{22} - 10^{31}$ м$^{-3}$ с$^{-1}$ получены в экспериментах по кристаллизацни металлнч пленок, в к-рых отдельные капельки имели размеры $10^{-9} - 10^{-8}$ м

Исследование З н ф при конденсации проводится с помощью методики адиабатич расширения в камере Вильсона и в сверхзвуковых соплах, а также методом стационарного тепло- и массопереноса в диффузионных камерах

Лит Хирс Д, Паунд Г Испарение и конденсация пер с англ М 1966, Френкель Я И Кинетическая теория жидкостей Л 1975 Лифшиц Е М, Питаевскии Л П Физическая кинетика М, 1979 Методы Монте Карло в статистическом физике пер с англ, М 1982 Фольмер М Кинетика образования новой фазы пер с нем М 1986 Скрипов В П Коверда В П, Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей М 1984 Langer J S, «Annals of Physics» 1969 v 54 p 258 72 Nucleation N Y 1969 Nucleation phenomena Amst 1977

А В Перцов

ЗАРЯДОВОЕ ЧИСЛО́, число z_i элементарных электрич зарядов $e = 1.6\ 10^{-19}$ Кл, составляющих заряд i-го иона, с учетом знака Напр, для аниона SO_4^{2-} $z_i = -2$, для катиона Cu^{2+} $z_i = +2$ Величины З ч входят в ур-нне электронейтральностн электролита ($\Sigma z_i \nu_i = 0$, где ν_i стехиометрнч коэффициенты электролитич диссоциации), а также во все ур-ния, учитывающие электростатич взаимод ионов друг с другом, с диполями р-рителя или с пов-стью электрода Термнн «З ч» следует отличать от термина «заряд иона», к-рый определяется как произведение $z_i e$

Б Б Дамаскин

ЗАЩИ́ТА ОТ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕ́НИЙ, см *Радиационная защита*

ЗАЩИ́ТА ОТ КОРРО́ЗИИ конструкционных материалов в агрессивных средах основана на 1) повышенни коррозионной стойкостн самого материала, 2) снижении агрессивности среды, 3) предотвращении контакта материала со средой с помощью изолирующего покрытия, 4) регулировании электродного потенциала защищаемого изделия в данной среде

Методы повышения коррозиоиной стойкости Из всех конструкц материалов наиб стойкостью к коррозии характеризуются пластмассы, керамика, стекло, резнна, асбест и бетон Однако по мн др эксплуатац св-вам эти материалы не могут конкурировать с металлами Обладающие высокой стойкостью благородные металлы слишком дороги для нспользования в качестве осн конструкц материалов совр техники Наиб доступный металл – железо, обладает требуемым комплексом физ св-в, но низкой стойкостью к коррозии Для повышения последней без ухудшения мех характернстик Fe легируют др металлами, напр хромом При легировании значит кол-вом хрома, а иногда и никелем получают нержавеющие стали Наиб стойкостью к равномерной коррозии обладают аустенитные стали, если имеются условия для поддержания их в пассивном состоянии (см *Пассивность металлов*) Аустенитные стали устойчивы к воздействию воздуха, р-ров азотной н мн орг к-т, серной к-ты в нек-ром интервале концентраций, сернистой к-ты н щелочей Однако в др средах они подвержены питтинговой, щелевой и межкристаллитной коррозии, а также коррозионному растрескиванию

Важными коррозионностойкими материалами являются также Ni, Al Cu, Ti и сплавы на их основе Никель устойчив к воздействию горячих и холодных щелочей, разбавленных неокисляющих орг и неорг к-т, а также воздушной атмосферы Легирование медью повышает его стойкость к коррозии в восстановит средах, а также к питтинговой коррозии в морской воде Легирование хромом повышает сопротивление воздействию окислит сред, а молибденом восстановительных, одновременное легирование хромом и молибденом воздействию тех и других сред Алюмнний обладает хорошей стойкостью к коррозии в атм условиях, в р-рах уксусной и азотной к-т, парах S, SO_2 и др Легируют Al небольшими кол-вами др металлов, гл обр для улучшения его мех характеристик Медь устойчива к воздействию воздуха, морской и пресной (горячей и холодной) воды, деаэрир р-ров неокисляющих к-т Сплавы Cu с Al (алюминиевая бронза) и Ni (купроникель) нспользуют для изготов-

ления конденсаторных труб, а алюминиевую бронзу – также для корпусов насосов и корабельных гребных винтов. Титан и его сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью в морской воде, воздухе, загрязненном пром. выбросами, в ряде агрессивных хим. сред (см. также *Коррозионностойкие материалы*).

В практике З. от к. широко применяют поверхностное легирование недорогих сплавов, имеющих хорошие мех. характеристики. Поверхностный слой обычной стали можно превратить в сплав с высокой коррозионной стойкостью путем нагрева в порошкообразной шихте, содержащей Zn (диффузионное цинкование), Al (алитирование) или Cr (хромирование), иногда со спец. активирующими добавками. Можно также плакировать дешевый малостойкий материал тонким слоем более коррозионностойкого, напр. путем совместной горячей прокатки двух листов до нужной толщины образующегося «биметалла».

Пов-сть изделий модифицируют путем нанесения тонких покрытий из др. металлов или сплавов, преим. для защиты от атм. коррозии. Состав и способ нанесения покрытий м. б. различными. На стальной прокат покрытия из Zn, Al и их сплавов чаще всего наносят методом напыления: металл покрытия в виде проволоки или порошка плавится в электрич. дуге или пламени, распыляется газовой струей и осаждается на подготовленную пов-сть. Хорошей адгезией и равномерной толщиной отличаются покрытия, образуемые окунанием защищаемых изделий в ванну расплавленного Zn или Al. Электрохим. методы нанесения широко используют в тех случаях, когда необходимо покрытие очень малой и контролируемой толщины, а изделие не должно сильно нагреваться. Так наносят Cr, Ni, Sn, Zn, Cd и др. (см. *Гальванотехника*). Хромовые покрытия декоративны и благодаря высокой способности хрома пассивироваться могут обладать высокой защитной способностью, но, как правило, содержат трещины и потому чаще их наносят поверх никелевых покрытий.

Методы снижения коррозионной активности среды. Наиб. распространенные агрессивные среды – вода, водные р-ры к-т и щелочей, атмосфера, почва. Агрессивность водных сред зависит от растворенных в них O_2 и CO_2, удаление к-рых является одним из методов борьбы с коррозией железа, стали, меди, латуни, цинка, свинца. Физ. удаление O_2 и CO_2 достигается нагревом воды при пониж. давлении или продувкой инертным газом, химическое – пропусканием через слой железных или стальных стружек, обработкой восстановителем (сульфатом натрия, гидразином). В энергетике и нек-рых отраслях техники воду освобождают также от стимуляторов локальной коррозии, напр. хлоридов. Эффективно снижают агрессивность водных сред небольшие добавки (редко более 1%) *ингибиторов коррозии*, защитное действие к-рых обусловлено образованием прочно связанных с пов-стью нерастворимых продуктов коррозии. Обычно применяют анодные ингибиторы гидроксид, карбонат, силикат, борат, фосфаты, нитрит и бензоат натрия и катодные (сульфаты цинка, бикарбонат натрия и нек-рые др.). Анодные ингибиторы в недостаточной концентрации вызывают *питтинговую коррозию*. Они более эффективны в смеси с катодными ингибиторами, причем совместное действие часто превосходит сумму отдельных эффектов. В кислых средах используют специфические, гл. обр. орг. ингибиторы. Особый класс составляют ингибиторы-пассиваторы, переводящие металл в пассивное состояние посредством смещения его электродного потенциала в более положит. область. Это окислители, чаще пероксидного типа, а также соед. благородных металлов, обменное осаждение к-рых на защищаемом металле способствует достижению потенциала пассивации.

Агрессивность атмосферы сильно зависит от ее влажности и от того, является ли район промышленным, сельским, морским и т. п. (см. *Атмосферная коррозия*). Для любого металла в зависимости от гигроскопичности продуктов его коррозии и пылевых частиц, попадающих на пов-сть, имеется нек-рая критич. относит. влажность, ниже к-рой он не подвергается атм. коррозии; для Fe, Cu, Ni, Zn она находится в пределах от 50 до 70%. Поэтому в открытой атмосфере целесообразна периодич. очистка пов-сти изделия от гигроскопич. загрязнений. Гигроскопичность продуктов коррозии стали уменьшают легированием медью в небольших кол-вах. Для изделий, имеющих историч. ценность, т-ру их хранения иногда искусственно поддерживают несколько выше точки росы. В полостях и упаковках ценных изделий пониж. относит. влажность поддерживают с помощью поглотителей влаги. Весьма эффективны также летучие ингибиторы коррозии, напр. карбонат или нитрат циклогексиламина, к-рые, медленно испаряясь, осаждаются на защищаемой пов-сти с образованием независимой адсорбц. пленки. Однако, защищая сталь, такие ингибиторы могут усиливать коррозию др. металлов. Поэтому для З. от к. изделий, включающих разл. металлы, необходимы спец. составы. Распространены упаковочные материалы (бумага, картон, пленка), содержащие подходящий ингибитор коррозии.

Агрессивность пром. атмосферы определяется в осн. продуктами сгорания топлив и др. выбросами (SO_2, CO_2, H_2S, NO_2, NH_3, сажа, взвеси солей). Из них главным стимулятором коррозии является SO_2, превращающийся на пов-сти металла во влажной атмосфере в серную к-ту. В закрытых объемах стимуляторами коррозии оказываются пары орг. к-т (муравьиной, уксусной, пропионовой), выделяющиеся из нек-рых сортов древесины, пластмасс, клеев, красок. Единственный путь снижения агрессивности пром. атмосферы – устранение выбросов, в помещениях кондиционирование и фильтрация поступающего воздуха.

Коррозионная агрессивность почвы определяется содержанием в ней O_2, влажностью, электрич. проводимостью, pH (см. *Подземная коррозия*). В кислых почвах куски извести вблизи зарытого в почву металла могут долго создавать pH, достаточный для поддержания металла в пассивном состоянии.

Защитные изолирующие покрытия. Из орг изолирующих покрытий для защиты от атм. коррозии широко используют лакокрасочные, для подземных конструкций толстые покрытия из кам.-уг. пека, битумов, полиэтилена, сочетаемые с катодной электрохим. защитой. Для улучшения адгезии производится подготовка пов-сти под покрытие: тщательная (мех. или хим.) очистка от грязи и продуктов коррозии, специальная хим. или электрохим. обработка (фосфатирование, хроматирование, анодирование). Сплошность повышают использованием многослойных (обычно трехслойных) покрытий. От первого (грунтовочного) слоя требуется макс. адгезия к металлу и хорошие защитные характеристики, достигаемые введением пигментов с ингибирующими св-вами (свинцовый сурик, хромат цинка). Конечная толщина покрытия обычно не превышает 0,75 мм. Применение вместо натуральных масел совр. синтетич. материалов позволяет увеличить срок службы покрытия в 3–5 раз.

Нек-рые пластмассы, напр. эпоксидные и полиуретановые смолы, надежно защищают металл в виде тонких покрытий; другие (поливинилхлорид, полиэфиры, нек-рые фторзамещенные полиолефины, полиэтилен) используются в виде относительно толстых покрытий. Толстые и особенно армированные покрытия можно рассматривать как коррозионностойкую футеровку. Среди неорг защитных покрытий важными являются стекловидные эмали, используемые преим. для защиты чугунных и стальных изделий (резервуары, ванны, бытовая техника) от воздействия атмосферы, воды и др сред. Внутр пов-сть стальных трубопроводов, резервуаров для горячей и холодной воды, емкостей для хранения нефти и нек-рых продуктов хим. пром-сти можно защищать дешевыми покрытиями из цемента.

Особый класс составляют т наз. конверсионные защитные покрытия, к-рые состоят из стойких соед. на основе самого покрываемого металла (фосфатных, хроматных, оксидных), получаемых путем его хим или электрохим

обработки. Их используют преим. как основу под лакокрасочные покрытия.

Электрохимическая защита основана на характерной зависимости скорости коррозионных процессов от электродного потенциала металла. Катодную защиту широко используют для снижения скорости коррозии подземных сооружений (трубопроводов, кабелей связи, свайных и стальных фундаментов), корпусов морских судов, эстакад, морских буровых скважин. Обычно катодная защита применяется в нейтральных средах, когда коррозия протекает с кислородной деполяризацией, и, следовательно, в условиях повыш. катодной поляризуемости металла. Существуют два варианта катодной защиты. В первом варианте требуемое смещение электродного потенциала достигается путем катодной поляризации с помощью внеш. источника тока и вспомогат. инертных анодов (защита с наложенным током); во втором – посредством контакта его с массивными электродами из более электроотрицат. металла, к-рые, анодно растворяясь, обеспечивают протекание катодного тока к защищаемой конструкции (гальванич. защита). В качестве «жертвенных» анодов используют сплавы. Первый вариант применяют для защиты протяженных конструкций, обычно в комбинации с изолирующими покрытиями, в средах как с низким, так и с высоким электрич. сопротивлением. Преимущество его – в легкости регулирования защитного тока и поддержании защитного потенциала даже в условиях изменения изолирующих св-в покрытия во времени. Однако при использовании катодной защиты с наложенным током др. металлич. конструкция, расположенная вблизи защищаемой, может служить проводником и подвергаться усиленной коррозии. Гальванич. вариант катодной защиты обычно применяют для З. от к. небольших конструкций с хорошим покрытием и низким потреблением тока или для локальной защиты. Обычно при этом не наблюдается коррозия соседних металлич. конструкций.

Анодная защита, используемая в кислых средах, применима к металлам и сплавам, способным пассивироваться и оставаться пассивными в сравнительно широком интервале значений их потенциалов (большинство переходных металлов и сплавов на их основе, включая нержавеющие и углеродистые стали). Металл пассивируется и поддерживается в пассивном состоянии путем поляризации его внеш. анодным током. Ввиду малой величины тока его проникающая способность высока и защите поддаются даже отдаленные от катода участки пов-сти. Чаще, однако, этот метод используют для защиты емкостей, содержащих агрессивные хим. продукты. См. также *Электрохимическая защита*.

Лит. Тодт Ф., Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии, пер. с нем., М. Л., 1966, Плудек В., Защита от коррозии на стадии проектирования, пер. с англ., М., 1980.

Я. М. Колотыркин.

ЗАЩИ́ТНАЯ ОДЕ́ЖДА, предназначена для защиты от воздействия вредных факторов; заменяет или дополняет обычную одежду. По назначению делится на спецодежду, применяемую в пром-сти, и на ср-ва индивидуальной защиты кожи, используемые для защиты от поражающих факторов оружия массового поражения. По принципу защитного действия и типу материала, из к-рого изготовляют З. о., она м. б. фильтрующего или изолирующего типа.

З. о. первого типа изготовляют из одного или неск. слоев материала, пропускающего воздух, но непроницаемого для токсичных в-в. Для ее изготовления используют разл. ткани или нетканые материалы, пропитанные (импрегнированные) спец. составами. Защитное действие такой одежды основано на поглощении вредных примесей компонентами пропитки. В качестве осн. компонентов пропиток используют хемосорбенты (напр., хлорамины), абсорбенты (высококипящие орг. в-ва), адсорбенты (силикагель, активир. уголь). Для придания тканям водо-, маслоотталкивающих св-в в качестве осн. компонентов пропиток используют фторорг. соед. (производные высших орг. к-т, полифторалкилакрилаты и др.), кремнийорг. соед. и парафино-стеариновую эмульсию. З. о. фильтрующего типа по своим эргономич. св-вам незначительно отличается от обычной одежды, поэтому ее можно носить постоянно взамен обычной одежды или периодически длительно поверх последней.

З. о. изолирующего типа изготовляют из воздухонепроницаемых материалов (прорезиненные ткани, пленочные полимерные материалы, резина), через к-рые скорость проникания токсичных и агрессивных в-в крайне мала. По своим эргономич. св-вам изолирующая З. о. существенно отличается от обычной одежды, поэтому ее используют для периодич. ношения; срок непрерывной работы в ней строго регламентирован (от неск. мин до неск. ч).

Для защиты от первичных ожогов (образуются в результате непосредств. воздействия светового излучения ядерного взрыва или теплопередачи) используется тепловое сопротивление материалов, их отражательные и абляционные св-ва.

Для защиты от вторичных ожогов (образуются в результате тления или горения одежды) материалы пропитывают огнезащитными составами на основе разл. антипиренов или изготовляют из синтетич. термостойких волокон.

Защитные св-ва З. о. от токсичных и агрессивных в-в определяются в осн. св-вами материалов, используемых для ее изготовления, и характеризуются рядом показателей: временем защитного действия – время от начала воздействия парообразного или жидкого токсичного в-ва на одну сторону материала до появления на др. стороне паров этого в-ва в кол-ве, соответствующем пороговой дозе; промокаемостью – временем от начала воздействия токсичной или агрессивной жидкости на одну сторону материала до появления на др. его стороне первых капель; а также маслостойкостью и кислотозащитными св-вами.

Спецодежда. Для защиты от нефтепродуктов используют спецодежду фильтрующего типа, состоящую из куртки с пристегивающимся к ней капюшоном и брюками. Для ее изготовления используют вискозно-лавсановую ткань с олеофобной пропиткой.

Спецодежда для защиты от к-т также состоит из куртки и брюк и изготовляется из кислотостойких материалов на основе смеси шерстяных и поливинилхлоридных волокон, суконной ткани из смеси шерсти и полипропиленовых волокон, шинельного сукна, полиэфирной ткани с кислотоотталкивающей пропиткой.

Для защиты от воды, нетоксичных жидкостей, щелочей и мех. повреждений используют спецодежду, состоящую из куртки, брюк и шлема (шляпы), или плащи. Ее изготовляют из материалов с повыш. износостойкостью, прочностью на раздирание и растяжение, напр. из льняной парусины с водоупорной пропиткой или прорезиненных тканей.

З. о., применяемая при ремонтных и аварийных работах в разл. отраслях хим. пром-сти, представляет собой изолирующие пневмокостюмы (изготовленные из прорезиненной ткани как единое целое – комбинезон, шлем и обувь). Они имеют приспособление для принудит. вентиляции подкостюмного пространства, осуществляемого от автономного источника чистого воздуха. Комбинезон надевают на осн. спецодежду, защищающую от производств. вредностей (газов, паров, аэрозолей и жидкостей).

Для работающих с радиоактивными в-вами пневмокостюм изготовляют из воздухонепроницаемого эластичного полимерного материала.

Средства индивидуальной защиты кожи в большинстве случаев обладают комплексными защитными св-вами (от светового излучения ядерного взрыва, радиоактивных в-в, паров и аэрозолей ОВ и бактериальных ср-в).

Общевойсковой комплексный защитный костюм (ОКЗК) одежда фильтрующего типа постоянного ношения, взамен обычного обмундирования. По конструкции отличается от обычного летнего армейского обмундирования лишь покроем куртки. Изготовлен из тканей со спец. пропитками, носится с табельной обувью и снаряжением.

Верх. противохим. одежда З. о. фильтрующего типа периодич. ношения. В ее состав входят куртка с пришитым к ней капюшоном и брюки, а также перчатки и боты из резины. Материал для куртки и брюк многослойный: верх.

слой – ткань из полиамидного (найлон) волокна, нижний нетканый материал (напр., поролон) с нанесенным на него активир. углем. Комплект используют в период угрозы применения оружия массового поражения, надевая его поверх обычного обмундирования.

Легкий защитный костюм изготовляется из прорезиненной ткани и состоит из куртки с капюшоном, брюк с чулками, двупалых перчаток и импрегнированного подшлемника. Костюм может применяться многократно и используется при действиях на зараженной местности, а также при выполнении дегазационных, дезактивационных и дезинфекционных работ.

Общевойсковой защитный комплект (ОЗК) также может использоваться многократно. В его состав входят защитные плащ, чулки и перчатки. Плащ и чулки изготовляют из прорезиненной ткани, перчатки – из резины.

Пленочный комплект ср-во однократного использования. В его состав входят плащ в виде рубахи с рукавами, оканчивающимися перчатками, капюшон, чулки, а также перчатки для проведения дегазации.

Лит. Гороединский С. М., Средства индивидуальной защиты для работы с радиоактивными веществами, 2 изд., М., 1973; Чубарова З. С., Новые виды специальной одежды для промышленности, в кн.: Наука производству. Материалы семинара, М., 1980, с. 65-71; Гражданская оборона, под ред. А. П. Алтунина, М., 1982; Сафронова Н. А., Спецодежда и спецобувь для работников химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, 2 изд., М., 1984. *Н. П. Новоселов.*

ЗАЩИ́ТНЫЕ ГРУ́ППЫ, временно вводятся в молекулы орг. соед. для сохранения при хим. р-циях определенных реакц. центров. З. г. должны отвечать след. требованиям: а) избирательно защищать (блокировать) определенные функц. группы; б) быть устойчивыми к намеченным превращ. молекулы; в) избирательно удаляться, регенерируя исходную группу в условиях, когда остальные части молекулы не изменяются. З. г. вводят с помощью р-ций замещения, присоединения, циклизации и др. Для осн. функц. групп (OH, CO, COOH, NH_2, NHR, SH) известно более 1200 З. г. Очень часто З. г. используют в пептидных синтезах; благодаря их использованию осуществлен полный синтез мн. сложных орг. молекул, напр. инсулина, бычьей рибонуклеазы. Ниже приведены наиб. распространенные З. г.

Алкильные и близкие к ним по строению группы защищают OH, COOH, SH с образованием соотв. простых эфиров, сложных эфиров и сульфидов. Способы удаления таких З. г.: метильной – действием BBr_3, Me_3SiI с гидроксильной или щелочным гидролизом с карбоксильной группы; аллильной – изомеризацией в виниловый эфир с послед. гидролизом; β-метоксиэтоксиметильной $CH_3OCH_2CH_2OCH_2$ – обработкой к-тами Льюиса, такими, как $ZnBr_2$, $TiCl_4$; метилтиометильной CH_3SCH_2 – действием солей Hg, Ag, Cu.

Арилалкильные группы защищают NH_2 (NHR), OH, COOH, SH с образованием соотв. замещенных аминов, простых и сложных эфиров, сульфидов. Примеры таких З. г.: бензильная – легко удаляется в условиях гидрогенолиза, *п*-метоксибензильная селективно снимается при окислении 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохиноном, трифенилметильная – наряду с гидрогенолизом удаляется в кислой среде.

Гетероциклич. группы используют для защиты OH и SH с образованием смешанных ацеталей и тиоацеталей. Тетрагидропиранильная и тетрагидрофурильная З. г. устойчивы к действию металлоорг. реагентов и легко удаляются при действии к-т; тетрагидротиопиранильная и тетрагидротиенильная устойчивее к к-там, однако легко гидролизуются в присут. солей Hg и Ag.

Алкилиденовая и арилалкилиденовая группы защищают первичные амины, 1,2- и 1,3-диолы с образованием соотв. азометинов, циклич. ацеталей и кеталей. Такие З. г., напр. метиленовая, этилиденовая, изопропилиденовая, бензилиденовая и ее аналоги, легко удаляются при кислотном гидролизе.

Ацильные группы защищают OH, NH_2 (NHR), SH с образованием сложных эфиров, карбонатов, карбаматов, тиоэфиров, уреидов. Эти группы, напр. формильная, ацетильная, бензоильная, пивалоильная, 1-адамантоильная, достаточно устойчивы в кислой среде и легко снимаются действием оснований или $LiAlH_4$. Адамантоильная группа, в отличие от остальных ацильных, устойчива к действию магний- и литийорг. соединений. Алкоксикарбонильные группы близки по св-вам к ацильным. N-Фенилкарбамоильная группа [PhNHC(O)] более устойчива к щелочному гидролизу.

Силильные группы защищают OH, SH, NH_2 (NHR), COOH, образуя силиловые эфиры и силилзамещенные амины. Триметил-, триэтил-, триизопропил-, *трет*-бутилметил-, *трет*-бутилдифенилсилильные группы (в этом ряду увеличивается устойчивость в условиях кислотного гидролиза) легко удаляются при действии фторид-аннона; последние две из перечисленных силильных групп – одни из наиб. универсальных и наиб. часто используемых защит OH.

Алкоксильные и близкие к ним по строению группы защищают карбонильную ф-цию, образуя ацетали и дитиоацетали, в т. ч. циклические. Такие З. г., напр. диметокси-, диэтокси-, этилендиокси- и пропилендиоксигруппы, удаляют кислотным гидролизом, причем циклич. З. г. более устойчивы, а скорость гидролиза пропилендиоксигруппы выше, чем этилендиоксигруппы. Ди(метилтио)-, ди(бензилтио)-, этилендитио- и пропилендитиогруппы гидролизуются в нейтральных условиях в присут. солей Hg, Ag, Cu.

Азотсодержащие группы защищают карбонильную ф-цию с образованием оксимов, гидразонов, азометинов, карбоксильную – с образованием гидразидов; указанные производные удаляются действием к-т.

Лит.: Защитные группы в органической химии, пер. с англ., М., 1976; Greene T. W., Protective groups in organic synthesis, N. Y., 1981. *В. Г. Яшунский.*

ЗАЩИ́ТНЫЙ ГАЗ (контролируемая атмосфера, регулируемая газовая среда), газ, исключающий контакт защищаемых объектов с воздухом и обеспечивающий наилучшие условия для их получения, переработки, использования или хранения. Различают бескислородные З. г. и газы с ограниченным содержанием O_2. В первом случае содержание O_2 в З. г. обычно 0,001% и ниже, содержание др. компонентов определяется конкретными условиями. В З. г., используемом в противопожарных целях, присутствие O_2 допустимо (до 5%), а в газе, предназначенном для хранения пищ. продуктов, даже необходимо (от 2 до 15%).

З. г. на основе благородных газов (преим. Ar) используют в произ-ве радиоактивных и химически активных металлов и нек-рых сплавов, в технологии полупроводниковых материалов, при дуговой электросварке, в источниках света. Водород применяют при термич. обработке высоколегированных и кремнистых сталей. Азот – З. г. с широкой сферой использования: в газах с ограниченным содержанием O_2 его применяют непосредственно; в произ-ве бескислородных З. г. азот смешивают с водородсодержащими газами, гидрируют кислород и увеличивают общий ресурс регулируемой газовой среды на предприятии. Фактич. возможности использования азота зависят от наличия близрасположенных установок *воздуха разделения*.

В металлургии бескислородные З. г. часто получают каталитич. диссоциацией NH_3 при 600–800 °С, в результате чего образуется т. н. несожженный диссоцинированный аммиак (25% N_2, ок. 75% H_2, 0,01–0,05% NH_3). Его применяют непосредственно или смешивают с азотсодержащими потоками. Смесь очищают от O_2 каталитич. гидрированием (добавляемый поток – N_2) и сжиганием (добавляемый поток воздух), получая т. н. сожженный диссоциированный аммиак (4–20% H_2, остальное – N_2). Из несожженного диссоциированного аммиака в результате адсорбции N_2 при комнатной т-ре цеолитами получают также высокочистый водородный З. г. (99,999% H_2).

Самый распространенный метод получения З. г. сжигание углеводородных топлив. При коэф. избытка воздуха, подаваемого на сжигание, меньшем стехиометрич. ($\alpha < 1$), производят бескислородный З. г., при $\alpha > 1$ газ с ограниченным содержанием O_2. Пламенное сжигание при $\alpha = 0{,}6$ -0,9 приводит к получению т. н. экзогаза (5,0 11,5% CO_2, 10 1% CO, 15 1% H_2, 1 0% CH_4, 69,0 86,5% N_2; первая

цифра соответствует $\alpha = 0{,}6–0{,}7$, вторая – $\alpha = 0{,}9–0{,}95$). После охлаждения экзогаз используют непосредственно или подвергают дополнит. кондиционированию по одной из трех след. схем: осушают до остаточного содержания H_2O 100 мг/м^3 и менее; очищают от CO_2 и осушают (состав – 15–1% CO, 15,5–1,0% H_2, 73 -98% N_2); освобождают от CO, очищают от CO_2 и осушают (15 – 1% H_2, 85 – 99% N_2). Осушку осуществляют с помощью силикагелей и цеолитов, удаление CO_2 – жидкими поглотителями или цеолитами. Применение последних обеспечивает одновременную осушку и очнстку до остаточного содержания CO_2 – от 0,1 до 0,001%. Удаление CO производят каталитич водопаровой конверсией его в H_2 и CO_2 при 450 °С.

При каталитич. сжигании прир. газа (900–950 °С) с $\alpha = 0{,}25$ и подводе теплоты от дополнит. источников получают т. н. эндогаз (0 0,5% CO_2, 19–20% CO, 39–40% H_2, 0,5–1,0% CH_4, ок 40% N_2). Из-за сравнительно низкой эксплуатац. надежиости установок эндогаз постепенно заменяют экзогазом, очищенным от CO_2.

З. г. с ограниченным содержанием O_2 противопожарного назначения образуется при сжигании топлива с $\alpha > 1$. Газ для хранения пищ. продуктов получают: 1) при т. н. пассивном методе – самопроизвольно, в результате дыхания плодов и овощей, храннмых в герметнчных камерах (состав корректируют, удаляя избыток CO_2 с помощью мембран или адсорбентов); 2) при т. н. активном методе – сжиганием углеводородного топлива прн $\alpha > 1$ и очисткой образующихся газов от избыточного кол-ва CO_2 посредством адсорбентов. Второй метод обеспечивает быстрое получение З. г. оптим. состава и поддержание концентраций компонентов с точностью $\pm 0{,}5\%$, что особенно важно для хранения скоропортящейся продукции.

Установки для получения З г. выпускают, как правило, в виде автономных полностью автоматизир. систем.

Лит Фастовский В Г, Ровинский А Е, Петровский Ю В, Инертные газы, 2 изд, М, 1972, Эстрин Б М, Производство и применение контролируемых атмосфер, 2 изд, М, 1973, Харитонов В П, Адсорбция в кондиционировании на холодильниках для плодов и овощей, М, 1978

Ю И Шмяцкий

ЗВУКОПОГЛОЩА́ЮЩИЕ МАТЕРИА́ЛЫ, превращают колебат. энергию звуковой волны в тепловую. В зависимости от назначения различают собственно звукопоглощающие, звукоизоляционные и вибропоглощающие материалы.

Собственно звукопоглощающие материалы предназначены для поглощения звуковых волн в облицовках внутр. пов-стей помещений и стенок воздуховодов.

Акустич. (волновое) сопротивление материала Z_0 представляет собой отношение звукового давления в бегущей волне к скорости колебаний в любой точке безграничной среды. Св-ва звукопоглощающего материала определенной толщины описываются соотношением $Z_a = Z_0 \operatorname{cth} \gamma_0 d$, где Z_a – акустич. сопротивление слоя материала (импеданс), γ_0 – постоянная, связанная с плотностью и объемной пористостью материала, d – толщина материала. По величине Z_a вычнсляют коэф. звукопоглощения (КЗП) материала $\alpha = |(Z_a - 1)/(Z_a + 1)|$, представляющий собой отношение кол-ва энергии, поглощенной материалом, к кол-ву всей энергии, падающей на его пов-сть

Наиб. применение в пром-сти и стр-ве получили пористо-волокнистые материалы из стеклянных и минеральных (базальт, гранит, диабаз, известняк, сланцы) волокон с плотн. до 70 кг/м^3. Их КЗП в интервале частот 500 1000 Гц составляет 0,70 0,85. Иногда такие материалы применяют в сочетании с перфорир листовым экраном или покрытием. Из минеральных или стеклянных волокон путем послойной укладки волокон, пропитки связующим и уплотнения получают волокнистые плиты с плотн 80–130 кг/м^3 и КЗП 0,65–0,75. Наиб. высокие КЗП наблюдаются для материалов с диаметром волокон 2–8 мкм Из звукопоглощающих плит в стр-ве нанб. широко используются минераловатные плиты «Акминит» и «Акмигран», получаемые из гранулированной или суспендированной минер ваты и крахмально-каолинового связующего. Из смеси цемента, извести, песка, алюминиевой пудры, воды, р-римого стекла и отвердителя получают плиты «Силикпор» с плотн. ок. 350 кг/м^3 и КЗП 0,6–0,8.

Звукоизоляционные материалы предназначены для изоляции сооружений от звуковых волн, возникающих при движении воздуха, ударах, а также при колебаниях конструкций. Их используют в качестве заполнителей полостей и перегородок в многослойных конструкциях. Св-ва этнх материалов определяются упругостью скелета материала и наличием воздуха в его порах; они характеризуются малым динамич модулем упругости $E_д$ и по его величине подразделяются на три группы: порнсто-волокнистые, полужесткие и жесткие с плотн. 75–175 кг/м^3 ($E_д < 1{,}0$ МПа); пористо-губчатые ($E_д = 1{,}0–5{,}0$ МПа); сыпучие ($E_д = 5{,}0–15{,}0$ МПа). Материалы первой группы изготовляют из минер., стеклянных, асбестовых и др. волокон; применяют в виде плит, рулонов и матов, уложенных сплошным слоем в конструкциях перекрытий с «плавающим полом», а также для многослойных перекрытий и перегородок. Звукоизоляц. материалы второй группы изготовляют из пористо-губчатого пенопласта, пористой резины и прнменяют для тех же целей, что и материалы первой группы, в виде полос и штучных прокладок в конструкциях и перекрытиях. Сыпучие материалы из цементного или металлургич. шлака, керамзита или песка используют в виде засыпок в многослойных конструкциях. напр. в межэтажных перекрытиях.

Вибропоглощающие материалы обладают повыш. демпфирующей способностью; нх св-ва определяются потерями энергии, рассеивающейся при динамич. деформации (релаксац. потери). Эти материалы обладают высокими значениями динамич. модуля упругости $E_д$ и обладают макс. коэф звуковых потерь 0,5–0,7. Изготовляют вибропоглощающие материалы в осн. из модифицир. эпоксидных или поливинилхлоридных смол с наполнителями, пластифицир. поливинилхлорида, а также поливинилацетатных эмульсий и резин. Для модифицир. эпоксидных смол прн низких т-рах $E_д$ достигает значения 10^3 МПа (стеклообразное состояние полимера), при высоких – 0,1–1 МПа (высокоэластнчное состояние). Коэф. звуковых потерь зависит от частоты звука и т-ры работы материала, достигая макс. значения в области перехода полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние. Для расширения температурной области применения этих материалов в исходный полимер вводят пластификаторы и др. добавки. Используют вибропоглощающие материалы в виде жестких, армированных илн мягких вибропоглощающих покрытий. Первые обычно состоят из одной или неск. вибропоглощающих пластин, вторые – из вибропоглощающих прослоек между металлич. листами (напр., фольгизол, «агат» и др.), третьи – из толстых слоев пористого материала (напр., пористой резины).

Лит Звукопоглощающие и звукоизоляционные материалы, М, 1966, Никифоров А С Вибропоглощеиие на судах, Л, 1979, Борьба с шумом иа производстве под ред Е Я Юдина, М, 1985, Снижение шума в зданиях и жилых районах под ред Г Л Осипова и Е Я Юдина, М, 1987

Л А Борисов

ЗЕ́ЕМАНА ЭФФЕ́КТ, расщепление уровней энергии квантовой системы в магн поле (снятие вырождения). Проявляется как расщепление спектральных линий атомов, молекул, кристаллов при квантовых переходах между возникшими подуровнями Величина расщепления (расстояние между подуровнями) зависит от напряженности $\boldsymbol{H}$ внеш. магн. поля Как правило, в области, занимаемой атомом или молекулой, $\boldsymbol{H}$ меняется настолько мало, что магн. поле может считаться однородным Энергия E_0 квантовой системы в однородном магн. поле меняется на величину:

$$W = -\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{H} - {}^1\!/_2\, \boldsymbol{H}\chi\boldsymbol{H} - \ldots,$$

где $\boldsymbol{\mu}$ – *магнитный момент* системы, χ – тензор магн. восприимчивости, определяющий наведенный (индуцируемый) магн момент $\boldsymbol{\mu}_{инд} = {}^1\!/_2\, \chi \boldsymbol{H}$. В выражении для поправки W к энергии E_0 записаны только первый и второй члены разложения по $\boldsymbol{H}$, соответственно говорят о З э первого и второго порядков. Зеемановские подуровни (компоненты зеемановского мультиплета) с энергиями $(E_0 + W_i)$ соот-

ветствуют разл. проекциям магн. моментов $\boldsymbol{\mu}$ и $\boldsymbol{\mu}_{инд}$ на направление поля $\boldsymbol{H}$ (проекции нумеруются индексом i).

При малых напряженностях однородного магн. поля, напр. H_z, направленного вдоль оси z, для расчета З. э. достаточно ограничиться первым порядком *возмущений теории*. Для атома в состоянии с отличным от нуля полным моментом кол-ва движения $\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S}$ ($\boldsymbol{L}$ – орбитальный, $\boldsymbol{S}$ – спиновый моменты кол-ва движения) энергия разл. зеемановских подуровней определяется проекциями электронного магн. момента и рассчитывается по ф-ле:

$$W_{J_z} = \mu_Б g_{J_z} J_z H_z, \qquad (1)$$

где $\mu_Б$ – магнетон Бора. J_z – проекция полного момента на направление поля ($J_z = -J, -J+1, \ldots, J$), g_{J_z} – электронный g-фактор Ланде, равный

$$g_{J_z} = 1 + \frac{J(J-1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \cdot (g_e - 1)$$

($g_e = 2{,}0023$ – т наз g-фактор своб. электрона). При больших напряженностях H_z, когда зеемановское расщепление превосходит по величине расщепление, обусловленное *спин-орбитальным взаимодействием*, ф-ла (1) заменяется следующей

$$W_{L_z, S_z} = \mu_Б (L_z + 2S_z) H_z \qquad (2)$$

Здесь $L_z = -L, -L+1, \ldots, L$; $S_z = -S, -S+1, \ldots, S$. В этом случае обычно говорят об эффекте Пашена–Бака.

Величина расщепления, обусловленного электронным магн. моментом, составляет при $H_z \sim 1$ Тл величину $\sim 0{,}5 g_J$ см$^{-1}$, т.е. 0,5–1 см$^{-1}$. Частоты переходов между зеемановскими подуровнями лежат в микроволновом диапазоне (1 см$^{-1} \approx 30\,000$ МГц). Так, электронный переход $1S \rightarrow 1P$ у Mg в отсутствие магн. поля проявляется как линия с частотой 35061,6 см$^{-1}$, а в магн. поле напряженности $H_z \sim 2$ Тл – как три линии с расстоянием между соседними линиями ~ 1 см$^{-1}$.

У молекул возможны разл. проявления З. э. в зависимости от того, какие составляющие ее магн. момента играют при этом определяющую роль. Так, для многоатомных молекул, не обладающих сферич. или осевой симметрией, в конденсир. фазе среднее значение орбитального момента кол-ва движения электронов близко к нулю, вращение молекулы как целого также отсутствует. Для таких молекул магн. момент определяется суммарным спином S электронов: если $S \neq 0$, то имеются неспаренные электроны (частицы парамагнитны) Расщепление на зеемановские подуровни определяется величиной $W_S^{(1)} \sim g_e \mu_Б m_S H_z$, где $m_S = -S, -S+1, \ldots, S$ – проекция спина на направление поля. Если в молекуле имеются ядра со спинами $\boldsymbol{I}_\alpha$, происходит дополнит. расщепление уровней $W_S^{(1)}$, обусловленное ядерными магн. моментами и определяемое оператором вида $-\mu_0 \sum_\alpha g_\alpha \boldsymbol{I}_\alpha \boldsymbol{H}(1 - \sigma_\alpha)$, где μ_0 – ядерный магнетон (примерно в 2000 раз меньший $\mu_Б$). g_α – ядерный g-фактор (равный, напр., 5,5854 для ^{1}H и 0,8574 для ^{2}H), σ_α – константа магн. экранирования ядра α электронами молекулы. При действии на систему переменного электромагн. поля с частотой, отвечающей разности энергий между соответствующими зеемановскими подуровнями, происходит резонансное поглощение энергии электромагн поля – *электронный парамагнитный резонанс*. Указанные малые поправки, обусловливающие расщепление подуровней $W_S^{(1)}$ за счет взаимод. магн. моментов ядер с полем, приводят к появлению в спектрах ЭПР сверхтонкой структуры. Взаимод. неспаренных электронов с магн. моментами ядер ионов, окружающих парамагн. частицу в кристалле, также приводит к дополнит. расщеплению зеемановских подуровней (супер-сверхтонкая структура спектра ЭПР)

Для диамагн. многоатомных молекул, у к-рых $L=0$ и $S=0$, расщепление в магн. поле на зеемановские подуровни определяется прежде всего магн. моментами ядер $\mu_0 \sum_\alpha g_\alpha \boldsymbol{I}_\alpha (1 - \sigma_\alpha)$ (с учетом экранирования σ_α). Спектр поглощения электромагн. излучения в этом случае наз. спектром *ядерного магнитного резонанса*. Дополнительное, более слабое расщепление, характеризующее тонкую структуру зеемановских подуровней и спектра ЯМР, связано с взаимод. магн моментов ядер между собой, т. е. с ядерным *спин-спиновым взаимодействием*. Величины расщеплений в спектрах ЯМР значительно меньше, чем в случае З э , обусловленного электронным магн моментом, прежде всего из-за соотношения μ_0 и $\mu_Б$.

Молекулы в газовой фазе обладают вращат. моментом кол-ва движения $\boldsymbol{R}$. В магн. поле возникает расщепление вращат. уровней, определяемое взаимод. с полем вращат. магн. момента молекулы $\mu_0 \boldsymbol{gR}$, где g – мол. g-фактор (в общем случае тензор второго ранга). Компоненты мол. g-фактора для нейтральных молекул обычно очень малы; так, для линейной молекулы (ось молекулы – ось z) F—C≡C—H $g_{zz} = 0$, $g_{xx} = g_{yy} = -0{,}0077 \pm 0{,}0002$, для молекулы CH_3F (ось симметрии – ось z) $g_{zz} = +0{,}310$, $g_{xx} = g_{yy} = -0{,}061 \pm 0{,}002$

Расщепление вращат уровней в магн. поле и связанная с ним тонкая структура вращат. спектров позволяют определять мол. $\boldsymbol{g}$-факторы. Для молекул в газовой фазе З. э. второго порядка, связанный с их магн. восприимчивостью χ, дает информацию об анизотропии магн. восприимчивости, что, совместно с данными по молекулярным $\boldsymbol{g}$-факторам и моментам инерции, позволяет вычислять компоненты электрич *квадрупольного момента* молекул и устанавливать знак их постоянного *дипольного момента*. Анализ эксперим. данных по З. э. первого и второго порядков приводит также к независимому определению диа- и парамагнитной составляющих *магнитной восприимчивости* молекул.

Впервые З. э. наблюдал П. Зееман в 1896 при исследовании свечения паров натрия в магн. поле.

Лит Эткинс П, Кванты Справочник концепций, пер с англ , М , 1977; Флайгер У, Строение и динамика молекул, пер с англ , т 1–2, М , 1982

Н Ф Степанов

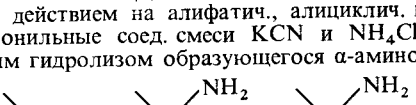
ЗЕ́ЛЕНИ СМЕ́ШАННЫЕ (зеленые пигменты), смеси неорг. и (или) орг. синих пигментов (железная лазурь, фталоцианиновый голубой и др.) с желтыми (свинцовые и цинковые кроны, желтые железооксидные, азопигменты и др.). Использованием разных пигментов и изменением их кол-в в смесях можно получать широкую гамму зеленых цветов и оттенков – от светло-салатных до темно-оливковых.

З. с. готовят: мех. смешением сухих пигментов или их водных суспензий; осаждением одного из пигментов на частицах другого, напр. синтезом свинцового крона в суспензии железной лазури, и добавлением модификаторов, напр. $Al_2(SO_4)_3$, улучшающих пигментные св-ва. Последним способом получают более качеств. пигменты.

Хим-, термо-, атмосферо-, светостойкость и совместимость с разл. пленкообразователями определяются св-вами отдельных пигментов, входящих в состав смесей. Благодаря высокой укрывистости (7–15 г/м^2) и хорошей красящей способности в З. с. можно вводить 50–75% по массе наполнителей (барит, микробарит, кальцит, мел, тальк и др.). Во избежание расслаивания в краски и эмали добавляют ПАВ (стеарат Са, кремнийорг. соед.).

З. с. используют для изготовления эмалей, строит. красок, предназначенных для внутр. и внеш. работ. *П И Ермилов*

ЗЕЛИ́НСКОГО – СТА́ДНИКОВА РЕА́КЦИЯ, синтез α-аминокислот действием на алифатич., алициклич. или ароматич. карбонильные соед. смеси KCN и NH_4Cl с послед. кислотным гидролизом образующегося α-аминонитрила:



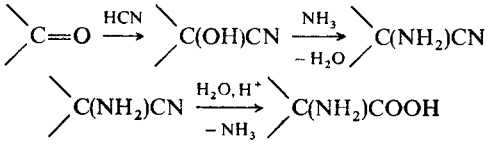
Процесс осуществляют в водной или водно-спиртовой среде при 0–20 °С (в случае малореакционноспособных карбонильных соед. – при 50–60 °С) в течение 3–5 ч.

α-Аминонитрилы гидролизуют, напр , 10–20%-ным водным р-ром HCl. Выход р-ции 60–90%. При замене NH_4Cl на гидрохлориды первичных аминов образуются N-замещенные α-аминокислоты.

Предполагают, что механизм р-ции включает след. стадии:

$$KCN + H_2O \rightleftarrows HCN + KOH$$

$$NH_4Cl + KOH \rightarrow NH_3 + KCl + H_2O$$



Не исключено, что вместо первых двух стадий происходит взаимод. KCN и NH_4Cl с образованием неустойчивого NH_4CN, к-рый разлагается на HCN и NH_3.

З.–С. р. представляет собой развитие циангидринного способа синтеза аминокислот, в к-ром в качестве исходных продуктов используют карбонильные соед., HCN и NH_3 (см. *Штреккера реакции*).

Р-ция открыта Н. Д. Зелинским и Г. Л. Стадниковым в 1906.

Лит.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 8, Stuttg., 1952, S. 280. *С. К. Смирнов.*

ЗИ́НИНА РЕА́КЦИЯ, получение ароматич. аминов восстановлением нитросоединений с помощью H_2S, $(NH_4)_2S$ или сульфидов щелочных металлов, напр.:

$$ArNO_2 + 3H_2S \rightarrow ArNH_2 + 2H_2O + 3S$$

Процесс осуществляют нагреванием нитросоединений с восстановителем. Сульфиды используют в осн. для получения аминов ряда антрахинона или для частичного восстановления ди- и полинитросоединений; при этом легче восстанавливается нитрогруппа, находящаяся в *пара*-положении к др. заместителям.

З. р. была впервые применена для синтеза анилина, к-рый до этого получали из индиго, а также для 2-нафтиламина, *м*-аминобензойной к-ты и *м*-фенилендиамина. Эти соед. благодаря открытой р-ции стали доступны как пром. сырье. В дальнейшем в качестве восстановителей было предложено использовать чугунные стружки в кислой среде (см. *Бешана реакции*), а также каталитич. восстановление водородом.

Р-ция открыта Н. Н. Зининым в 1842.

Лит.: Фигуровский Н. А., Соловьев Ю. М., Н. Н. Зинин, М., 1957; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980, с. 466-73; Porter H. K., «Organic Reactions», 1973, v. 20, p. 455–81. *Н. Э. Нифантьев.*

ЗО́ЛИ (нем., ед. ч. Sol) (лиозоли, коллоидные растворы), высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы З. вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды наз. мицеллами. Они свободно и независимо друг от друга участвуют в броуновском движении и равномерно заполняют весь объем дисперсионной среды. Размер частиц лиозоля обычно лежит в пределах 10^{-7}–10^{-5} см. З. с водной дисперсионной средой наз. гидрозолями, с орг. средой – органозолями; последние различают по хим. составу среды: бензозоли, алкозоли, этерозоли и др.

В соответствии с общей классификацией *дисперсных систем* З. делят на лиофильные и лиофобные (см. также *Лиофильность и лиофобность*). Мицеллы лиофильных З. – ассоциаты (полимолекулярные агрегаты), состоящие из десятков и сотен дифильных молекул, к-рые находятся в термодинамич. равновесии с неассоциир. молекулами. В гидрозолях мицеллообразующих (мылоподобных) ПАВ простейшие мицеллы – сферич. образования, имеющие ядро из гидрофобных радикалов и внеш. слой из полярных гидрофильных групп. Если эти последние диссоциируют на ионы, мицеллы окружены *двойным электрическим слоем*. В органозолях с углеводородной средой ориентация молекул в мицеллах противоположная: в ядре сосредоточены гидрофильные группы молекул, снаружи – гидрофобные радикалы (подробнее см. *Мицеллообразование*).

В лиофобных З. (термодинамически неравновесных и потому требующих стабилизации) ультрамикроскопич. аморфные или кристаллич. агрегаты из m молекул нерастворимого в данной среде в-ва окружены адсорбционно-сольватным слоем, включающим n молекул вещества-стабилизатора. В гидрозолях, стабилизированных электролитами, агрегаты защищены от *коагуляции* двойным электрич. слоем. При этом в плотный адсорбц. слой входят n потенциалопределяющих ионов и $(n-x)$ частично дегидратир. противоионов; диффузную часть двойного электрич. слоя образуют x гидратир. противоионов. Строение мицеллы, напр. гидрозоля AgBr, стабилизированного KBr, можно записать с помощью хим. символов:

$$\{m[AgBr]\,nBr^-\,(n-x)K^+\}\,xK^+$$

Агрегативная устойчивость З. не всегда обусловлена наличием специально введенного стабилизатора. Напр., в гидрозоле SiO_2 (и нек-рых др. оксидов) двойной электрич. слой м. б. образован ионогенными продуктами хим. взаимодействия пов-сти агрегата, состоящего из частиц дисперсной фазы, с водой. При коагуляции или повышении концентрации (увеличении степени объемного заполнения системы частицами дисперсной фазы) З. превращаются в *гели*. При этом возможно образование периодических коллоидных структур (см. *Структурообразование*).

Лиофильными З. являются мицеллярные р-ры разл. типов, мн. водные р-ры биополимеров, лиофобными – органо- и гидрозоли металлов, синтетич. латексы. Расплавы, содержащие коллоидно-дисперсную фазу, наз. пирозолями. При охлаждении пирозолей в результате застекловывания или кристаллизации дисперсионной среды возникают твердые З. К ним относятся, напр., нек-рые минералы, в т. ч. драгоценные и полудрагоценные камни, цветные стекла (напр., рубиновые стекла), эмали, металлич. сплавы, дисперсноупрочненные материалы, стареющие сплавы на основе Al, Fe, Cu и др.

Лит. см. при статьях *Дисперсные системы, Коллоидная химия, Мицеллообразование.* *Л. А. Шиц.*

ЗО́ЛОТА ГАЛОГЕНИ́ДЫ, моногалогениды AuX, где X – Cl, Br, I, тригалогениды AuX_3, где X – F, Cl, Br, I, пентафторнд AuF_5, крайне неустойчивый AuF_7, а также галогеноаураты(I,III), содержащие анионы $[AuX_2]^-$ или $[AuX_4]^-$, и гексафтороаураты(V).

Моногалогениды – кристаллы; при небольшом нагревании разлагаются ($2AuX \rightarrow 2Au + X_2$, $3AuX \rightarrow AuX_3 + 2Au$). В воде малорастворимы; раств. в конц. водных р-рах галогеноводородных к-т и галогенидов металлов с образованием малоустойчивых в присут. воды комплексов $[AuX_2]^-$, к-рые относительно стабильны в неводных средах (их устойчивость возрастает в ряду Cl < Br < I). С NH_3, пиридином, триалкилфосфинами, CO и др. образуют комплексы. Хлорид AuCl (см. табл.) получают разложением в вакууме $H[AuCl_4]$ при 170–205 °С или нагреванием $AuCl_3$ до 175 °С в токе HCl. Бромид AuBr получают нагреванием $AuBr_3$ выше 200 °С. Иодид AuI медленно разлагается влагой воздуха; получают взаимод. р-ра $H[AuCl_4]$ с р-ром KI, а также из элементов при 393 °С.

Тригалогениды AuX_3 раств. в водных р-рах HX и галогенидов металлов, образуя комплексные анионы $[AuX_4]^-$; анионы $[AuCl_4]^-$ и $[AuBr_4]^-$ устойчивы в водной среде, тетрафторо- и тетраиодоаурат-ионы водой гидролизуются. Галоген в $[AuCl_4]^-$ и $[AuBr_4]^-$ легко замещается на др. лиганды. Так, при действии Br_2, F_2 или KCN на $[AlCl_4]^-$ образуются соотв. $[AuBr_4]^-$, $[AuF_4]^-$ или $[Au(CN_4)]^-$. Тригалогениды образуют комплексы $[AuLX_3]$, где L – пиридин, нитрилы; с NH_3 дают $[Au(NH_3)_4]^{3+}$; $AuCl_3$ и $AuBr_3$ восстанавливаются орг. фосфинами и арсинами, диалкилсульфидами, меркаптанами до соед. Au(I) – [AuLX].

Трифторид AuF_3 возгоняется ок. 300 °С, разлагается водой, окислитель, сильный фторирующий агент; легко воспламеняет бензол и др. орг. соединения. Получают взаимод. $AuCl_3$, AuCl или Au с BrF_3, XeF_2 или F_2 при 300–400 °С.

Трихлорид $AuCl_3$ димерен; при 180 °С возгоняется; раств. в воде, этаноле и эфире; образует дигидрат $AuCl_3 \times$

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ ЗОЛОТА

Показатель	AuCl	AuBr*	AuI	AuF_3	$AuCl_3$	$AuBr_3$
Цвет	Светло-желтый	Светло-желтый	Лимонно-желтый	Золотисто-желтый	Рубиново-красный	Темно-коричневый
Кристаллич. решетка	Ромбическая*		Тетрагональная	Гексагональная	Моноклинная	
Параметры решетки						
a, нм	0,641	–	0,4359	0,5149	0,657	–
b, нм	0,336		—	—	1,104	
c, нм	0,948		1,371	1,626	0,644	
угол, град			–		113,3	
Число формульных единиц в ячейке	4		4	6	2	
Пространств. группа	*Cmmm*		$P4_2/ncm$	$P6_122$	$P2_1/c$	
Т-ра разложения, °C	>289	>250	>100	>500	>254	>200
Плотн., г/см³	7,8	7,9	8,25	6,7	4,3	-
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−34,7	−14	1,3	−413,2	−118	−54
$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	−16	−7	−0,4	-	−53	−18
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	85,2	98,3	111,1	114,3	164,4	155,1

* Имеются сведения о тетрагональной модификации.

$\times 2H_2O$ ($\Delta H^0_{обр}$ − 715,6 кДж/моль). При упаривании солянокислого р-ра $AuCl_3$ выделяются желтые кристаллы золотохлористоводородной к-ты $H[AuCl_4]\cdot 3H_2O$ ($\Delta H^0_{обр}$ − 1192,9 кДж/моль); известен тетрагидрат $H[AuCl_4]\cdot 4H_2O$ ($\Delta H^0_{обр}$ −1490,2 кДж/моль). Получают $AuCl_3$: из Au и Cl_2 при 250 °C; р-цией ICl с Au при нагр.; взаимод. $H[AuCl_4]\times$ $\times 3H_2O$ с $SOCl_2$ при 70–80 °C. Трихлорид – промежут. продукт при извлечении Au из руд; его используют для получения коллоидного золота, орг. и неорг. соединений Au, в т. ч. и лек. ср-в, для нанесения покрытий из Au. Золотохлористоводородная к-та – промежут. продукт при получении солей Au, очистке Au при его получении и регенерации из отходов; ее применяют при гальваніч. золочении металлич. пов-стей, окраске стекла и фарфора.

Трибромид $AuBr_3$ разлагается горячей водой. Получают из Au и Br_2 при 150 °C. Триодид AuI_3 неустойчив, разлагается на AuI и I_2.

Пентафторид AuF_5 – красно-коричневые или оранжевые кристаллы; выше 80 °C возгоняется; $\Delta H^0_{обр}$ − 473,4 кДж/моль; взрывается в присут. воды, спирта, эфира; раств. в жидких HF и BrF_5; сильный окислитель и фторирующий агент; получают термич. разложением гексафтороауратов(V) $X^+[AuF_6]^-$, где $X^+ - O_2^+$, NO^+, IF_6^+, XeF_5^+, $Xe_2F_{11}^+$, KrF^+, $Kr_2F_3^+$ и др. (производные Kr и Xe получают взаимод. Au или AuF_3 соотв. с KrF_2 и XeF_6).

Лит. см. при ст. *Золото*. *Ю. М. Киселев.*

ЗО́ЛОТА ЦИАНИ́ДЫ. Цианид золота(I) AuCN – светло-желтые кристаллы; плотн. 7,12 г/см³ (25 °C); практически не раств. в воде, этаноле и эфире, раств. в р-рах KCN с образованием *калия дицианоаурата*(I) $K[Au(CN)_2]$ и NH_3; при нагр. разлагается с выделением Au; с H_2S в кислой среде образует Au_2S; получают разложением $K[Au(CN)_2]$ 2 М соляной к-той. К-ту $H[Au(CN)_2]$ можно получить методом ионного обмена; при 100 °C разлагается на HCN и AuCN.

Цианид золота(III) $Au(CN)_3\cdot 3H_2O$ и его комплексные соед., напр. $K[Au(CN)_4]\cdot 1{,}5H_2O$ (получают при взаимод. р-ра $AuCl_3$ с горячим конц. р-ром KCN), малоустойчивы, разлагаются при 50 °C с выделением Au; раств. в воде, этаноле, эфире. Цианаураты(III) взаимод. с ионами Cl^-, Br^-, I^-, образуя $[Au(CN)_2Hal_2]^-$. *Л. С. Стрижко.*

ЗО́ЛОТО (Aurum) Au, хим. элемент 1 гр. периодич. системы, ат. н. 79, ат. м. 196,9665; относится к *благородным металлам*. В природе один стабильный изотоп ^{197}Au. Конфигурация внеш. электронной оболочки $5d^{10}6s^1$; степени окисления +1, +3, редко +5; энергии ионизации $Au^0 \rightarrow Au^+ \rightarrow Au^{2+} \rightarrow Au^{3+}$ соотв. равны 9,2258, 20,5 и 30,5 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,4 сродство к электрону 2,8 эВ; атомный радиус 0,144 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) Au^+ 0,151 нм (6), Au^{3+} 0,082 нм (4), 0,099 нм (6).

Содержание З. в земной коре $4{,}3\cdot 10^{-7}$% по массе, в воде морей и океанов менее $5\cdot 10^{-6}$ мг/л. Относится к рассеянным элементам. Известно более 20 минералов, из к-рых главный – самородное З. (электрум, медистое, палладистое, висмутистое З. и др.), представляющее собой твердый р-р Ag (от следов до 43%) в З. и содержащее также Cu, Fe, Pb, реже – металлы платиновой группы, Mn, Bi и др. Хим. соединения З. в природе редки, в осн. это теллуриды – калаверит $AuTe_2$, креннерит $(Au,Ag)Te_2$, сильванит $AuAgTe_4$, петцит Ag_3AuTe_2, мутманнит (Ag, Au)Te, монтбрейит Au_2Te_3 и др. З. присутствует гл. обр. в кварце, карбонатах, пирите, арсенопирите, галените, сфалерите, халькопирите. В рудах З. присутствует в виде вкраплений размерами б. ч. 0,1–1000 мкм, иногда находят самородки до неск. десятков кг. Генетич. типы пром. месторождений З.: гидротермальные высокотемпературные золото-арсенопиритовой формации; гидротермальные среднетемпературные кварц-сульфидной и золото-кварцевой формаций; гидротермальные низкотемпературные золото-серебряной формации; месторождения выветривания и метаморфизованные; аллювиальные россыпи. З. извлекают из собственно золотых руд и, попутно, из железных, медных, свинцово-цинковых и урановых руд. Мировые пром. ресурсы З. (без СССР) ок. 65 тыс. т.

Свойства. З. – желтый металл; кристаллич. решетка гранецентрир. кубическая, $a = 0{,}40786$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$. Т. пл. 1064,4 °C, т. кип. 2880 °C; плотн. твердого З. 19,32 г/см³, жидкого 17,22 г/см³ (1100 °C); C_p^0 25,39 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 12,55 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 348 кДж/моль; S^0_{298} 47,40 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара: для твердого З. $\lg p$ (гПа) $= 3{,}94 - 19820/T - 0{,}306\lg T - 0{,}16\cdot 10^{-3}T$ (298–1337 *T*), для жидкого $\lg p$(Па) $= 10{,}710 + 17866/T$ (1337–3150 К); температурные коэф. линейного расширения $(5{,}98-19{,}10)\cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (40–1200 К), объемного $(1{,}79–5{,}73)\times$ $\times 10^{-5}$ К$^{-1}$ (40–1200 К); теплопроводность 318 Вт/(м·К) при 273 К; ρ $(2{,}06–2{,}84)\cdot 10^{-8}$ Ом·м (273–373 К), температурный коэф. ρ $4{,}0\cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–373 К); диамагнетик, магн. восприимчивость $-29{,}59\cdot 10^{-6}$. З. – очень мягкий и пластичный металл, твердость по Моосу ~2,5, по Бринеллю 220–250 МПа; модуль упругости 81 ГПа; $\sigma_{раст}$ 10–25 МПа.

З. устойчиво на воздухе и в воде; с O_2, H_2, N_2, P, Sb и C непосредственно не взаимодействует. Фосфид Au_2P_3 ($\Delta H^0_{обр}$ − 102 кДж/моль) и антимонид $AuSb_2$ ($\Delta H^0_{обр}$ − 13 кДж/моль) получают косвенным путем. З. не раств. в р-рах щелочей и к-тах, раств. в горячей H_2SeO_4, смесях к-т – H_2SO_4 с HNO_3, H_2SO_4 с $HMnO_4$, а также в царской водке ($HCl + HNO_3$):

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O;$$

после осторожного выпаривания выделяются желтые кристаллы комплексной золотохлористоводородной к-ты $HAuCl_4\cdot 3H_2O$. В водных р-рах цианидов (Na, Ca, K) при доступе O_2 или др. окислителей З. раств. с образованием дицианоаурат-иона (цианирование):

$$2Au + 4CN^- + H_2O + 0{,}5O_2 \rightarrow 2[Au(CN)_2]^- + 2OH^-,$$

что лежит в основе важнейшего пром. способа извлечения З. из руд. С галогенами в отсутствие влаги З. без нагревания не взаимод., при нагр. порошка З. в атмосфере галогенов образуются *золота галогениды*. С мн. металлами З. дает сплавы. На легком образовании амальгамы З. основан один из методов извлечения З. из горных пород.

Соед. золота неустойчивы, в водных р-рах гидролизуются, легко восстанавливаются до металла. В табл. 1 приведены значения стандартных окислит.-восстановит. потенциалов E^0 нек-рых соед. AuL_n (где L – лиганд, $n = 1,3$).

Важнейшим соед. З. посвящены отдельные статьи [см. *Золота цианиды, Золотоорганические соединения, Калия дицианоаурат*(I)], ниже приводятся сведения о др. соединениях З.

Табл 1 ЗНАЧЕНИЯ E^0 СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, В

Лиганд	E^0Au^+/Au^0	E^0Au^{3+}/Au^0	E^0Au^{3+}/Au^+
H_2O	+1 68	+1 50	+1 41
Cl	+1 15	+1 00	+0 93
Br	+0 96	+0 86	+0 81
I	+0 56	+0 57	+0 57
SCN	+0 67	+0 64	+0 61
NH_3	+0 56	+0 33	+0 21
CN	−0 61		
$S_2O_3^{2-}$		+0 14	
$SC(NH_2)_2$	+0 8	+0 42	

Гидроксид $Au(OH)_3$ – темно-коричневые кристаллы, при нагр дегидратируется с образованием сначала AuO(OH), а затем сесквиоксида Au_2O_3, к-рый выше 160 °С разлагается на З и O_2, р-римость в воде $2{,}4 \times 10^{-12}$ моль/л при 20 °С, в р-рах HNO_3 – до 0,38 моль/л при 25 °С, в р-рах NaOH – до $8\ 10^{-4}$ моль/л при 25 °С В последнем случае в р-ре З находится в виде гидроксоаурат-ионов $[Au(OH)_4]^-$ (pH 7–13) Образуется $Au(OH)_3$ при добавлении конц р-ра щелочи или $Mg(OH)_2$ к р-рам $H[AuCl_4]$ Ауpаты неустойчивы, легко разлагаются при нагревании Аураты щелочных металлов хорошо раств в воде, р-римость растет с увеличением ионного радиуса катиона, аураты Mg, Ca, Sr, Ba, Tl(I) ограниченно растворимы Аураты с нек-рыми орг в-вами образуют взрывчатые смеси Предполагают, что при действии на гидроксид З р-ров щелочи образуются аурат-анионы $[H_2AuO_3]^-$, $[HAuO_3]^{2-}$, $[AuO_3]^{3-}$ См также табл 2

Табл 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА И АУРАТ-АНИОНОВ

Соединение (ион)	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль К)
Au_2O_3	−12 9	78 6	125 52
$Au(OH)_3$	−477 8	−349 8	121
$[Au(OH)_4]$		488	
$[H_2AuO_3]$		−218 6	
$[HAuO_3]^{2-}$		174 9	
$[AuO_3]^{3-}$		−51 9	

Др кислородные соед З неустойчивы, легко образуют взрывчатые смеси Соед Au_2O_3 с аммиаком $Au_2O_3\ 4NH_3$ наз «гремучим З», взрывается при 145 °С, иногда и при более низких т-рах, без взрыва раств в р-рах цианидов щелочных металлов

Гемисульфид З Au_2S – черно-коричневые кристаллы, $\Delta G^0_{обр}$ 29 кДж/моль, плохо раств в воде (произведение р-римости $4\ 10^{-69}$ при 25 °С), раств в р-рах цианидов и полисульфидов щелочных металлов Получают взаимод конц р-ра $K[Au(CN)_2]$ с H_2S с послед нагреванием до кипения с избытком соляной к-ты Сесквисульфид Au_2S_3 – черные кристаллы, разлагается при нагр до 200 °С, не раств в соляной и серной к-тах, раств в HNO_3 с выделением элементарного З, р-рах KCN, бромной воде Получают взаимод H_2S с $AuCl_3$ или комплексными хлоридами З в безводном эфире на холоду Известны комплексные соед, содержащие анионы $[AuS_3]^{2-}$, $[AuS_2]^-$, $[AuS]^-$, $[Au(SO_3)_2]^{3-}$, $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$

Моноселенид AuSe существует в двух кристаллич модификациях моноклинной сингонии При обработке солянокислых р-ров З на холоду селеноводородом осаждается сесквиселенид $Au_2Se_3\ H_2Se$, устойчивый (после сушки) в интервале 40–390 °С, при 535 650 °С разлагается с выделением элементарного З

Селенат(IV) $Au_2(SeO_3)_3\ 3H_2SeO_3$ лимонно-желтые кристаллы, не раств в воде, раств в соляной и селенистой (при нагр) к-тах Селенат(VI) $Au_2(SeO_4)_3$ желтые кристаллы, $\Delta H^0_{обр}$ −954 кДж/моль, не раств в воде, разлагается соляной к-той, раств в H_2SO_4, HNO_3 и горячей конц H_2SeO_4

Теллурид (гемителлурид) $AuTe_2$ – кристаллы от латунно-желтого до серебристо-белого цвета с металлич блеском, плотн 9,3 г/см³, $\Delta H^0_{обр}$ −11 кДж/моль, хрупок, твердость по Моосу 2,5 3

Тиоцианат AuSCN – бесцв кристаллы, не раств в воде и орг р-рителях, при 140 °С разлагается до металлич З и $(SCN)_n$, под действием воды образует в р-рах прочные комплексные анионы $[Au(SCN)_2]^-$ и $[Au(SCN)_4]^-$

Коллоидное З При восстановлении З в разб р-рах его солей а также при электрич распылении З в воде образуются коллоидные р-ры З, окраска к-рых зависит от степени дисперсности частиц, а интенсивность окраски от их концентрации Частицы З в коллоидном р-ре отрицательно заряжены Гидрофобный золь З в солянокислом водном р-ре можно представить схемой

$$\left\{ [Au]_m \,\middle|\, \underbrace{n\,AuCl_4^-(n-x)H^+}_{\delta_0} \,\middle|\, \underbrace{x\,H^+}_{d} \right\}^{x-}$$

$[Au]m$ – ядро мицеллы (число атомов m в зависимости от условий может меняться от неск сотен до миллионов единиц) $AuCl_4^-$ – ионы, определяющие отрицательный заряд коллоидной частицы З и величину потенциала адсорбц слоя толщиной δ_0, H^+ – противоионы, определяющие потенциал диффузионного слоя (электрокинетич потенциал) из к-рых x ионов находится в размытой части двойного слоя толщиной d, n – кол-во ионов $AuCl_4^-$, адсорбированных на пов-сти ядра мицеллы, при этом $n \ll m$

Получение. Источники З – руды и пески собственно золотых россыпных и коренных месторождений (содержание З в них 5–15 г/т), а также промежут продукты (0,5–3 г/т) свинцово-цинкового, медного, уранового и нек-рых др произ-в Из россыпей З извлекают гравитац методами, используя т н ловушки, отсадочные машины, концентрац смолы, шлюзы, разл промывочные приборы Со дна рек и озер золотоносные пески добывают и обогащают на драгах При извлечении З из коренных руд используют комбинир схемы, включающие обогатительные (гравитация, флотация) и металлургические (выщелачивание, ионообменная сорбция из пульп, цианирование, реже амальгамирование) операции При использовании цианирования измельченную руду или концентрат обрабатывают р-ром NaCN при перемешивании из цианистых р-ров З осаждают порошком Zn, с помощью ионообменных смол или активир углей Конечные продукты схемы – обычно гравитационный концентрат (т н золотая головка) и черновое З Очищают З растворением в царской водке с послед избират осаждением (напр с помощью $FeSO_4$), хлорированием в расплаве или р-ре (хлоринация) и электролитич рафинированием в солянокислом р-ре

Определение. Качественно З обнаруживают по образованию окрашенных осадков и р-ров Используют р-ции соед З с Hg_2Cl_2, H_2O_2, $SnCl_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$, KI, бензидином, 1-нафтиламином, *о*-толуидином, гваяковой смолой, комплексоном III, аскорбиновой к-той, фенилтиомочевиной, дитизоном, родамином С, изохинолином и др Можно использовать сорбцию на ионообменных смолах, а также методы электрофореза, хроматографии (круговой тонкослойной, осадительной и распределительной), люминесценции

Количественно З определяют гравиметрически (в виде металлич З), титриметрически (восстановлением Au^{3+} с послед титрованием избытка восстановителя), фотометрически (по оранжевой окраске бромаурат-иона, а также по интенсивной окраске соед З с разл орг реагентами), электрохимически, спектральными методами, методами активац, атомно-абсорбц и пробирного анализов Для предварит концентрирования З используют хим методы, жидкостную экстракцию и хроматографию

Применение. З.– валютный металл, выполняет ф-цию всеобщего эквивалента денег. З. и его сплавы используют для декоративных целей, изготовления ювелирных изделий, монет, медалей, зубных протезов, деталей хим. аппаратуры, электрич. контактов и проводов, изделий микроэлектроники, для плакирования труб в хим. пром-сти, в произ-ве припоев, катализаторов, часов, для окрашивания стекол, изготовления перьев для авторучек, нанесения покрытий на металлич. пов-сти (в самолетостроении, космич. технике и др. областях). Искусств. радиоактивный изотоп ^{198}Au ($T_{1/2}$ 2,967 сут) используют для лечения опухолей в радиотерапии.

Мировое произ-во З. (без СССР) ок. 1100 т/год (1984). Осн. производители – ЮАР, СССР, Канада, США, Бразилия, Австралия.

Нек-рые препараты Au(I) токсичны, накапливаются в почках, в меньшей мере – в печени, селезенке и гипоталамусе; накопление З. в почках может привести к их заболеванию, а также к дерматитам, стоматитам, тромбоцитопении.

З. было известно человеку уже в древнейшие времена; возможно, что оно явилось первым металлом, к-рый человечество стало применять для своих потребностей. Имеются данные о добыче З. и изготовлении из него разл. изделий в Египте (4100–3900 до н. э.), Индии, Индокитае (2000–1500 до н. э.) и др.

Лит Бусев А. И., Иванов В. М., Аналитическая химия золота, М., 1973, Малышев В. М., Румянцев Д. В., Золото, М., 1979, Паддефет Р., Химия золота, пер. с англ., М., 1982, Благородные металлы Справочник, под ред. Е. М. Савицкого, М., 1984, Марфунин А. С., История золота, М., 1987

В. С. Стрижко, М. А. Меретуков

ЗОЛОТООРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Au—C. Известны для золота в степенях окисления I и III. Светочувствительны, термически нестойки (разлагаются при нагр. с выделением металлич. Au). Устойчивость повышается при введении стабилизирующего лиганда – фосфина, амина, изонитрила, арсина и др.

Из соед. Au(I) наиб. изучены RAuL, где R – алкил, арил, алкенил, алкинил, L – стабилизирующий лиганд. Такие З. с. – твердые диамагн. в-ва с линейной структурой молекул. Их синтезируют взаимод. комплексных галогенидов Au с литий-, магний- или ртутьорг. соединениями. При избытке RLi образуются малоустойчивые анионные комплексы:

$$ClAuPPh_3 \xrightarrow{RLi} RAuPPh_3 \xrightarrow{RLi} Li[AuR_2]$$

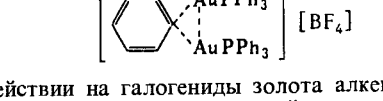
При наличии в R электроноакцепторных групп Y З. с. получают прямым аурированием орг. соед. солью оксониевого катиона:

$$RCH_2Y + (Ph_3PAu)_3O^+BF_4^- \rightarrow RCH(Y)AuPPh_3$$

При действии мн. электроф. агентов RAuL претерпевают разрыв связи Au—C. Р-ция с AlkHal идет по типу окислит. присоединения с послед. восстановит. элиминированием. С галогенами взаимод. может осуществляться в зависимости от природы реагентов с разрывом связи Au—C или с сохранением этой связи и окислит. присоединением Hal_2. Известны р-ции обмена лиганда L. Фторированные алкены и алкины, а также SO_2 внедряются по связям Au—C.

Известны полимерные З. с. типа $(RAu)_n$, если R имеет гетероатом или кратные связи, способные выступать как «внутренний» стабилизирующий лиганд.

Синтезированы З. с. с мостиковыми атомами C, в к-рых металлоорг. фрагмент представляет собой 3-членный золотоуглеродный цикл, напр.:



При действии на галогениды золота алкенов и алкинов при низкой т-ре выделены малоустойчивые π-олефиновые и π-ацетиленовые комплексы, легко отщепляющие π-связанный лиганд. Комплексные галогениды Au(I) с илидами Р в зависимости от соотношения реагентов могут образовывать илидные комплексы разного состава. Изонитрильные комплексы галогенидов Au в присут. спиртов или аминов превращ. в моно- или дикарбеновые комплексы, напр. $\{[(CH_3NH)_2C]_2Au\}\cdot[PF_6]$. Из илидных и карбеновых комплексов Au(I) при действии Hal_2 образуются комплексы Au(III).

Соед. Au(III) имеют плоскоквадратное строение. Это гл. обр. твердые в-ва, реже жидкости, весьма различающиеся по стабильности. R_3AuL и $(R_2AuHal)_2$, где R – алкил или алкенил, получают взаимод. литий- и магнийорг. соединений с солями Au(III). Соед. $(ArAuHal_2)_2$ синтезируют: а) металлированием бензола и его замещенных действием безводного $AuCl_3$, б) из замещенных арилгидразинов и $[AuCl_4^-]$; в) при действии Hal_2 на комплексы ArAuL. Диалкильные З. с. устойчивы к действию к-т и щелочей, галогенидов металлов Триалкильные соед. при взаимод. с электроф. агентами (HCl, I_2, $HgCl_2$) легко отщепляют одну алкильную группу, давая R_2AuHal. Для Au(III) получены илидные и карбеновые комплексы.

Лит Грандберг К. И., «Успехи химии», 1982, т. 51, в. 3, с. 438–66, Паддефет Р., Химия золота, пер. с англ., М., 1982

К. И. Грандберг

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕ́СС (гелевая технология), технология получения материалов с определенными хим. и физ.-мех. св-вами, включающая получение *золя* и послед. перевод его в *гель*. З.-г. п. используют при произ-ве неорг. сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов, синтетич. цеолитов, вяжущих неорг. в-в, керамики со спец. теплофиз., оптич., магн. и электрич. св-вами, стекла, стеклокерамики, волокон, керамич. ядерного топлива и др.

На первой стадии З.-г. п. формируется хим. состав продукта (хим. форма в-ва и соотношение компонентов), к-рый получают в виде высокодисперсного коллоидного р-ра – золя. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе 10^{-9}–10^{-6} м.

Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляц. контактов между частицами и началу структурирования – гелеобразования (вторая стадия З.-г. п.). Коагуляц. структуры характеризуются низкой прочностью, определяемой ван-дер-ваальсовыми силами, при этом взаимод. частиц осуществляется через равновесную по толщине прослойку дисперсионной среды. Для т. наз. коагуляц. структур дальнего взаимод. сила взаимод. частиц составляет 10^{-11}–10^{-10} Н/контакт, а расстояние между ними – 10^{-8}–10^{-7} м. Такие структуры характеризуются полным самопроизвольным восстановлением после мех. разрушения (см. *Тиксотропия*). Дальнейшее повышение объемной концентрации и пов-сти дисперсной фазы приводит к постепенному исчезновению способности к тиксотропному восстановлению, а по мере снижения содержания дисперсионной среды теряются также эластичные и пластич. св-ва.

При фиксации частиц в структуре, соответствующей ближней коагуляции, прочность коагуляц. контактов возрастает до 10^{-9}–10^{-8} Н, а расстояние между частицами снижается до 10^{-9} м. На этой стадии могут возникнуть и атомные (точечные) контакты, характеризующиеся прочностью 10^{-8}–10^{-6} Н/контакт. На практике чаще встречаются коагуляц. структуры обоих типов. Для повышения стабильности структур, регулирования реологич. св-в и управления процессами структурообразования воздействуют на прочность контактов путем модификации пов-сти частиц добавками ПАВ или путем создания в р-ре пространств. структуры высокомол. орг. полимера (см. также *Коагуляция*, *Структурообразование* в дисперсных системах).

Высококонц. дисперсные системы используют при произ-ве неорг. вяжущих в-в и разл. паст. Такие системы обладают высокой пластичностью и практически неограниченной седиментационной устойчивостью; структура получаемых гелей сохраняется даже при таких больших размерах

частиц дисперсной фазы, как 10^{-4} м. Это св-во используется при получении разл. материалов, требующих введения в состав композиции более грубодисперсных частиц. Напр., при произ-ве огнеупоров в качестве связующих грубых порошков применяют гели из того же материала, при этом т-ра спекания снижается.

Коагуляц. силы способны не только сохранять форму геля, что важно при формовании изделий, но вызывать постепенное уплотнение геля, сопровождающееся выделеннем дисперсной фазы из пор геля, уменьшением его объема, повышением плотности и прочности. Этот эффект используется при формировании структуры геля с определенными объемным содержанием дисперсионной среды и размером пор, что важно при произ-ве сорбентов, в т. ч. мол. сит, и катализаторов.

При удалении дисперсионной среды (третья стадия процесса) появляются прочные фазовые контакты, при этом тиксотропные св-ва теряются и мех. разрушения структуры становятся необратимыми. При высушивании гель превращ. в твердое тонкопористое тело (ксерогель) с конденсационно-кристаллизац. структурой. В процессе сушки может происходить заметное уплотнение геля и изменение его структуры. Разработаны способы сушки, уменьшающие этот эффект и обеспечивающие получение материалов с высокой открытой пористостью. Благодаря высокой дисперсности ксерогелей (размер частиц $10^{-8}-10^{-6}$ м) путем формования и спекания производят прочные, плотные изделия с определенной геом. формой из тугоплавких материалов, напр. из оксидов, карбидов и нитридов, причем т-ры спекания на 100–300 °С ниже, чем при использовании методов порошковой технологии (см. *Порошковая металлургия*).

Для получения золей применяют диспергационные (см. *Диспергирование*) и конденсационные методы. Первые включают мех. способы, в к-рых преодоление межмол. сил и накопление своб. поверхностной энергии в процессе диспергирования происходнт при совершении внеш. мех. работы над системой. В лаб. и пром. условиях используют шаровые и вибромельницы. Более тонкое диспергирование осуществляют в дезинтеграторах. Используют также ультразвуковые и электродинамич. методы. Затраты работы на диспергирование в пром. масштабах м. б. значительно уменьшены путем абсорбц. понижения прочности диспергируемых тел. Для получения золей труднорастворимых оксидов часто применяют метод пептизации, при этом золи стабилизируются анионами, напр. Cl^-, NO_3^-.

Конденсац. методы получения золя – это физ. методы, основанные на конденсации пара, замене р-рителя или изменении растворимости с т-рой, и химические, основанные на конденсации новой фазы, возникающей при хим. р-ции. Для получения золя необходимо, чтобы одновременно возникло множество центров конденсации или зародышей новой фазы. При этом скорость образования зародышей должна намного превосходить скорость кристаллов. Разработаны методы, использующие экстракцию и ионный обмен, напр., при получении золей ядерного топлива из исходных р-ров соответствующих нитратов.

Концентрирование полученных золей с послед. гелеобразованием осуществляют путем диализа, ультрафильтрации, электродиализа, упаривания при относительно низких т-рах или экстракцией разбавителями, напр. воды спиртами. Однако эти процессы медленны и не очень удобны для крупнотоннажного произ-ва.

Большое развитие получили методы произ-ва гелевых или капиллярно-пористых материалов (силикагели, алюмогели и мн. др.), в к-рых получение золей и гелей осуществляют как единый процесс с использованием конденсац. хим. зарождения свободнодисперсных частиц с послед. структурированием в том же аппарате или объеме. Полученный гель отделяют от маточного р-ра, промывают и подвергают термич. обработке. Иногда перед термич. обработкой материалу придают нужную форму, напр., экструзией. Наиб. перспективны процессы, обеспечивающие получение гранулир. материалов в форме микросфер и осуществляемые для этого в капле р-ра.

Один из вариантов З.-г. п. (метод внеш. гелеобразования) для получения гранулир. керамич. материала заключается в экстракц. удалении дисперсионной среды – воды из капли золя оксида металла, взвешенной или медленно движущейся в потоке орг. экстрагента (длинноцепочечный алифатич. спирт). После отверждения (гелеобразования) гель-сферы выводят из потока экстрагента, сушат и подвергают термич. обработке.

Др. вариант метода внеш. гелеобразования – гель-поддерживающее осаждение – также включает массообмен на границе раздела двух фаз и отличается от описанного выше тем, что процессы получения золя и геля в объеме капли осуществляются без временнóго и пространственного их разделения. К р-ру соли металла (напр., нитрата Th) добавляют р-р полимера (напр., поливинилового спирта) и формамид в качестве модификатора пов-сти. Полученный р-р капельно диспергируется в ванну с р-ром NH_3, где происходит образование частиц твердой фазы высокой дисперсности в объеме капли. Прочность частиц обеспечивается структурой, состоящей из переплетенных молекул поливинилового спирта. После отверждения гель-сферы промывают водой, сушат и прокалнвают до требуемой плотности. Разработано неск. вариантов этого процесса для получения оксидов элементов III–VI и VIII групп с использованием разл. полимеров естеств. и искусств. происхождения, а также разл. ПАВ.

Разработан метод внутр. гелеобразования, к-рый заключается в капельном диспергировании охлажденного метастабильного водного р-ра, содержащего гидролизующуюся соль и реагенты (мочевина и гексаметилентетрамин), в горячую (не выше 100 °С) не смешивающуюся с водой дисперсионную среду. В объеме капель при их нагревании происходит гомог. гидролиз и образуются гель-сферы практически идеальной формы. После отделения гель-сфер от дисперсионной среды их промывают р-ром NH_3, сушат и подвергают термич. обработке для получения микросфер с требуемыми характеристиками. Таким путем, напр., получают оксидное ядерное топливо для виброуплотненных твэлов. Если в исходный р-р ввести коллоидный углерод, то в результате термич. обработки в вакууме получают карбиды в форме микросфер, а при обработке в атмосфере N_2 – нитриды с плотностью, близкой к теоретической

Лит Филиппов Е А , Палков А С , Кокорин И И , «Радиохимия», 1980, т 22 № 3, с 305–15, Glasses and glass ceramics from gels. Proceeding of the international workshop Padova, October 8–9, 1981, «Journal of non-Cristalline Solids», 1982, v 48 № 1, 1 X, p 1 230, Colomban Ph , «Industrial ceramic», 1985, № 3, p 186-96

В. М. Макаров

ЗО́ЛЬНОСТЬ, масса твердого неорг. остатка (золы), образующегося после полного сгорания образца горючего в-ва (угля, торфа и др.) в определенных условиях. Выражается обычно в % от массы анализируемого образца и обозначается A.

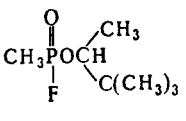
З. позволяет качественно судить о содержании в изучаемом образце орг. и минер. в-в. Как правило, чем ниже содержание орг. в-в, тем выше З. В зависимости от состава образца и т-ры сгорания масса золы может уменьшаться благодаря образованию газообразных соед., напр., при окислении сульфидов, декарбонизации карбонатов, дегидратации минералов глин, или увеличиваться в результате, напр., окисления кислородных соед. Fe(II), сульфатизации и др. С небольшой погрешностью можно считать, что при З. менее 9% и от 9 до 30–35% содержание орг. в-в составляет соотв. $100-A$ и $100-1{,}12A$; при З. более 40% соотношения сложнее и обычно справедливы только для углей и сланцев в пределах одного месторождения или для образцов с примерно одинаковым составом минер массы. В этом случае для определения суммарной массы орг. в-в используют соотношение $100-\sum(aA+b_ic_i)$, где a, b_i – константы, связанные с поведением компонента при озолении или определенные на основе статистич. обработкн эксперим. данных, c_i – содержа-

ние компонента в исходном образце в %. При этом $c_i = 0{,}01Ac_{A_i}$, где c_{A_i} – содержание компонента в золе; З. определяют при т-ре, обеспечивающей количеств. переход компонента в золу.

Разл. виды топлива существенно отличаются друг от друга по З. Напр., для углей (в т.ч. антрацитов) она составляет от 1 до 45–50%, сланцев – 45–80%, топливного торфа – 2–30%, мазута – 0,2–1%, древесного топлива – ок. 1%. З. – один из важных показателей, применяемых при изучении св-в и закономерностей образования горючих ископаемых, при выборе направлений их использования (сжигание, коксование, газификация, гидрогенизация и др.) и аппаратурном оформлении соответствующих процессов. З. определяют при исследовании практически всех искусств. и прир. объектов: кокса, сажи, растит. и животных тканей, полимеров и др.

Лит.: Шпирт М. Я., Безотходная технология. Утилизация отходов добычи и переработки твердых горючих ископаемых, М., 1986. *М. Я. Шпирт.*

ЗОМА́Н (пинаколиловый эфир метилфторфосфоновой к-ты), бесцв. жидкость с запахом камфоры; т. пл. −80 °С, т. кип. ок. 190 °С (с разл.), 42 °С/0,2 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0131; n_D^{20} 1,4080; летучесть 3 мг/л (20 °С); плохо раств. в воде (1,5% при 20 °С), легко – в спиртах, кетонах, сложных эфирах и алкилгалогенидах. Реагирует с нуклеоф. реагентами аналогично *зарину*, но со значительно меньшей скоростью. Наиб. медленно гидролизуется при pH 4. Время гидролиза на 50% при 30 °С и pH 2, 4 и 7 соотв. 6,4, 250 и 41 ч. При pH > 10 гидролизуется быстро; в 5%-ном NaOH р-ция завершается за 5 мин; так же легко реагирует с р-рами аммиака и аминов (эти р-ции могут использоваться для дегазации З.). Полностью разлагается при т-ре >150 °С; деструкцию ускоряют в-ва кислого характера. М.б. получен по схеме:



$$CH_3PCl_2 + CH_3PF_2 + 2CH_3CHC(CH_3)_3 \rightarrow \text{З.}$$

За рубежом З. рассматривают как ОВ. Его действие на организм аналогично действию зарина, однако у З. более резко выражены кумулятивные св-ва, а отравления труднее поддаются лечению. Первые признаки ингаляц. поражения появляются при концентрации 0,0005 мг/л через 1 мин. Смертельная концентрация при действии через органы дыхания в течение 10 мин – 0,003 мг/л. Смертельная доза при резорбции через кожу ок. 2 мг/кг. Защита от З. – противогаз и ср-ва защиты кожи, а также *антидоты*. З. впервые синтезирован как перспективное ОВ в Германии в 1944.

В. И. Емельянов.

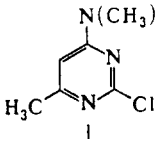
ЗО́ННАЯ ПЛА́ВКА, см. *Кристаллизационные методы разделения смесей.*

ЗООЦИ́ДЫ (от греч. zôon – животное и лат. caedo – убиваю), хим. средства уничтожения вредителей из числа позвоночных. К ним относятся родентициды, авициды и ихтиоциды.

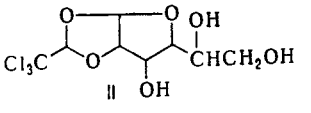
Родентициды уничтожают грызунов, в особенности крыс (ратициды). Их используют преим. в виде отравленных пищ. приманок или питья.

Различают родентициды острого (одноразового) и хронического действия. К первым относятся Tl_2SO_4, $BaCO_3$, нек-рые соед. As, однако практич. применение находит лишь фосфид цинка Zn_3P_2 ($ЛД_{50}$ 15–30 мг/кг), выделяющий при гидролизе токсичный PH_3 (здесь и далее $ЛД_{50}$ приведены для крыс при пероральном введении). Издавна применяют прир. соединение сциллирозид-гликозид, содержащийся в красном морском луке ($ЛД_{50}$ 0,4–0,7 мг/кг).

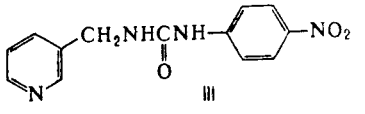
Ограниченное применение находят FCH_2COONa ($ЛД_{50}$ 0,22 мг/кг) и FCH_2CONH_2 – яды, для к-рых противоядие не известно; для борьбы с крысами используют α-нафтилтиомочевину (ANTU, крысид; $ЛД_{50}$ 6–8 мг/кг), с мышами – кримидин (ф-ла I), с сусликами и полевками – глифтор (техн. 1,3-дифтор-2-пропанол); за рубежом – хлоралозу (II), к-рая усыпляет мышей и при т-рах ниже 15 °С они погибают от переохлаждения. В последнее время в качестве родентицидов предложены: пиринурон (III), 5-(4-хлорфенил)силатран (IV; $ЛД_{50}$ 1–4 мг/кг), фосацетил (гофацид, V; $ЛД_{50}$ 3,6–7,5 мг/кг), каянекс $CH_2(NHNHCSNH_2)_2$ ($ЛД_{50}$ 25–32 мг/кг), а также брометалин (Va; $ЛД_{50}$ 2–5 мг/кг).



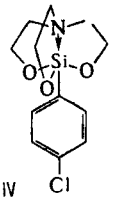
I



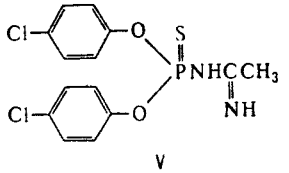
II



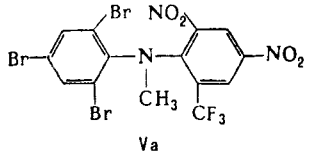
III



IV



V

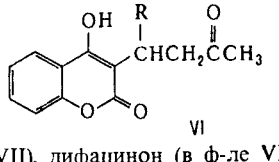


Va

Для обработки складских помещений, трюмов, вагонов, затравки нор используют преим. *фумиганты* – SO_2, HCN, CH_3Br, хлорпикрин, фосфид Al, PH_3 и цианплав (техн. NaCN, выделяющий HCN; в СССР запрещен), а также выхлопные газы автомашин и аммиачную воду.

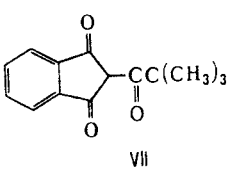
Родентициды хронич. действия (антикоагулянты) наиб. эффективны и безопасны для людей. Их действие как антагонистов витамина K_1 основано на ингибировании синтеза протромбина, в результате чего нарушается свертывание крови животных.

К антикоагулянтам относятся производные 4-гидроксикумарина – варфарин (зоокумарин, в ф-ле VI R = C_6H_5; $ЛД_{100}$ 4–8 мг/кг), кумахлор (в ф-ле VI R = 4-ClC_6H_4), кумафурил (в ф-ле VI R = 2-фурил) и производные индан-

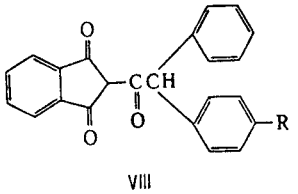


VI

диона – пиндон (VII), дифацинон (в ф-ле VIII R = H; $ЛД_{50}$ 3 мг/кг) и хлорфацинон (в ф-ле VIII R = Cl).



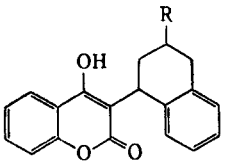
VII



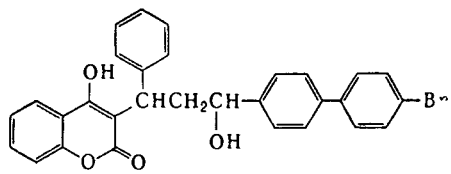
VIII

Активность варфарина возрастает при применении его в смеси с витамином D_2, последний сам является З. хронич. действия, вызывающим перерождение стенок артерий, печени и почек.

В связи с появлением крыс, устойчивых к ряду антикоагулянтов, найдены новые эффективные соед.– куматетралил (в ф-ле IX R = H), дифенакум (в ф-ле IX R = 4-$C_6H_5C_6H_4$; $ЛД_{50}$ 1,8 мг/кг), бродифакум (в ф-ле IX R = 4-(4′-BrC_6H_4)C_6H_4; $ЛД_{50}$ 0,27–0,65 мг/кг), действующий даже после однократного приема, а также бромадиолои (X).



IX



X

Авициды используют для борьбы с птицами, выклевывающими семена на полях и создающих помехи на аэродромах и автострадах; их применяют преим. в виде пищ. приманок В качестве авицидов м. б. использованы эндрин и нек-рые фосфорорг. соед., напр. фентион, мевинфос, паратион (см. *Инсектициды*), гидрохлорид 3-хлор-*п*-толуидина (старлицид), 4-аминопиридин (авитрол), примеияются также хлоралоза и 2.2.2-трибромэтанол, действующие как снотворное. Однако авициды чаще всего применяют не как средства истребления, а для отпугивания (крик отравленных птиц предупреждает всю стаю).

Ихтиоциды используют иногда для уничтожения сорной рыбы. Наиб. эффективен *ротенон*, норма расхода ок. 5 кг/(га·м); нек-рое применение находит также антибиотик антимицин. Весьма ядовиты для рыб мн. хлорорг. пестициды, напр. токсафен, эндрин, эндосульфан, однако из–за чрезмерной устойчивости они малопригодны для практич. применения.

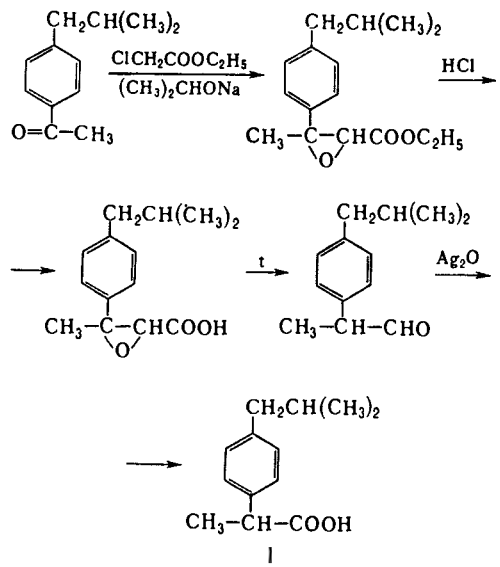
Все З. сильные яды, и их произ-во, хранение и применение допускается только с разрешения соответствующих государств. органов, при строгом соблюдении установл. правил.

Лит Справочник по пестицидам, М., 1985, Rodenticides analyses, specifications, formulations, for use in public health and agriculture, Rome, 1979, WareG., Pesticides Theory and application, S-F, 1983, p 75–87, Chemie der Pflanzenschutz- und Schadlingsbekampfungsmittel, hrsg von R Wegler, Bd 1, B, 1970, S 584–628, Mallis A., Handbook of pest control, 6 ed, Cleveland, 1982, p 5–79, 791–861

Г С Швиндлерман

И

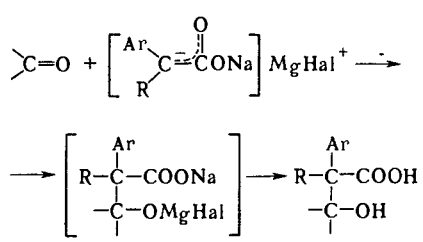
ИБУПРОФЕ́Н [2-(4-изобутилфенил) пропионовая к-та, бруфен, мотрин, ф-ла I], бесцв. кристаллы; т. пл. 75–77 °С; раств. в этаноле и др. орг. р-рителях, не раств. в воде. Получают из *п*-изобутилацетофенона по схеме:



I

И. обладает противовоспалит., анальгетич. и жаропонижающим действием. *Г Я Шварц*

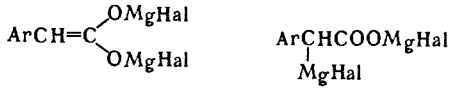
ИВАНО́ВА РЕА́КЦИЯ, получение β-гидроксикарбоновых к-т взаимод. альдегидов или кетонов с магнийгалогенопроизводными солей арилуксусных к-т (реактивами Иванова), напр.:



(Ar – фенил, хлорфенил; R – H, Alk, Ar, OPh). В р-цию вступают алифатич. или ароматич. альдегиды и кетоны, а также циклоалканоны, кетосахара и камфора. В результате р-ции, как правило, образуется смесь *эритро-* и *трео*-изомеров β-гидроксикарбоновых к-т.

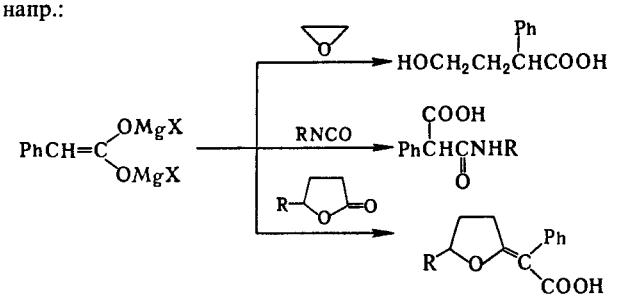
Реактивы Иванова получают действием 2 молей R′MgX (чаще всего *изо*-C_3H_7MgCl) на 1 моль арилуксусной к-ты (обычно $PhCH_2COOH$) или 1 моля R′MgX на 1 моль ее натриевой соли.

В зависимости от условий р-ции и структуры исходных соед. реактивы Иванова могут иметь строение енолята (ф-ла I) или содержать связь C—Mg (ф-ла II).

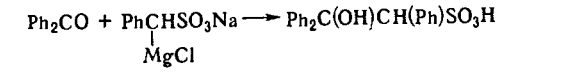


I II

С эпоксидами, лактонами, алкилизоцианатами реактивы Иванова реагируют по обычной схеме магнийорг. синтеза, напр.:



Подобно реактивам Иванова ведут себя магнийгалогенопроизводные, полученные из β,γ-ненасыщенных и α-хлорзамещенных алифатич. к-т, фенилацетонитрила, α-замещенных фенилацетамидов, фенилметансульфокислоты, напр.:



И. р. используют в орг. синтезе для получения соед., обладающих физиол. активностью. Р-ция открыта Д. Ивановым в 1931.

Лит.: Вацуро К. В., Мищенко Г. А., Именные реакции в органической химии, М., 1976; Blagoev B., Ivanov D., «Synthesis», 1970, № 12, p. 615–27; Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, Bd 13, Tl 2a, Stuttg., 1973, S. 144; Mladenova M. [a. o.], «Tetrahedron», 1981, v. 37, № 11, p. 2153–56.

К. В. Вацуро.

ИГДАНИ́Т, см. *Динамоны.*

ИДЕА́ЛЬНЫЙ ГАЗ, см. *Газы.*

ИДЕНТИФИКА́ЦИЯ (от ср.-век. лат. identifico – отождествляю) химическая, установление вида и состояния молекул, ионов, радикалов, атомов и др. частиц на основе сопоставления эксперим. данных с соответствующими справочными данными для известных частиц. Напр., в мол. анализе И. – установление хим. формулы соед. или ее важнейших фрагментов.

И. – цель *качественного анализа,* к-рый, как правило, предшествует количеств. определениям. Ошибки в И. компонентов пробы приводят к неправильным результатам количеств. анализа. При И. определяют комплекс физ.-хим. свойств в-в: плотность, вязкость, т-ры фазовых переходов, р-римость, показатели преломления, потенциалы ионизации, эмиссионные и абсорбционные спектры, индексы хроматографич. удерживания, специфич. хим. р-ции и др. Иногда получают производные идентифицируемого в-ва и сравнивают их св-ва (напр., т-ры плавления) со св-вами соответствующих производных известиого соединения.

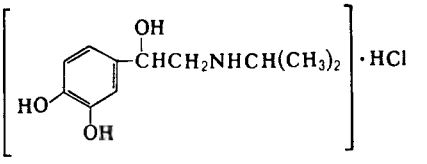
И. – важнейший и наиб. трудоемкий этап анализа многокомпонентных проб. Для ее облегчения создаются банки хим.-аналит. данных. Универсальные аналит. приборы (атомно-абсорбц. спектрофотометры, хромато-масс-спектрометры, хроматографы с ИК Фурье детектированием, установки для рентгеиоэлектронной спектроскопии и др.), обладающие большой разрешающей способностью и предназначенные для анализа многокомпонентных проб, снабжаются мини-ЭВМ, в к-рые вводится специализированная справочиая хим.-аналит. информация. Логич. операции, выполняемые химиком-аналитиком при И., принципиально доступны для формализации, что позволяет создать системы искусств. интеллекта, использующие спектры ИК, ЯМР, ЭПР, хроматографич. данные и т. п.

Автоматизация И. возможна на основе принципов универсальной системы хим. анализа, в к-рой каждое в-во имеет свой хим.-аналит. код, представляющий собой совокупиость детектируемых физ.-хим. св-в веществ.

Лит.: Качественный газохроматографический анализ, М., 1978; Грибов Л. А., Эляшберг М. Е., Серов В. В., Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ, М., 1980; Грибов Л. А. [и др.], «Ж. аналит. химии», 1982, т. 37, № 6, с. 1104–21.

А. А. Попов.

ИЗАДРИ́Н [гидрохлорид 1-(3,4-дигидроксифенил)-2-(изопропиламино)этанола, изопропилнорадреналин, изопреналин, иоводрин, эуспиран], мол. м. 247,7; бесцв. кристаллы; т. пл. 167–169 °С; раств. в воде и горячем этаноле, не раств. в диэтиловом эфире и бензоле; водные р-ры розовеют при действии света и воздуха.

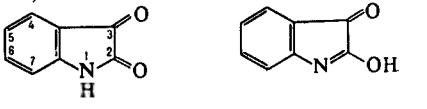


Получают конденсацией 3,4-дигидрокси-2-хлорацетофенона и изопропиламина с послед. восстановлением образующегося 3,4-дигидрокси-2-изопропиламиноацетофенона.

И. – избират. стимулятор β_2-адренорецепторов (см. *Адреномиметические средства*). Стимулирует работу сердца, расслабляет мускулатуру бронхов, желудка, кишечиика и др. гладкомышечных органов. Хорошо всасывается при ингаляционном и пареитеральном введениях, метаболизирует преим. в печени.

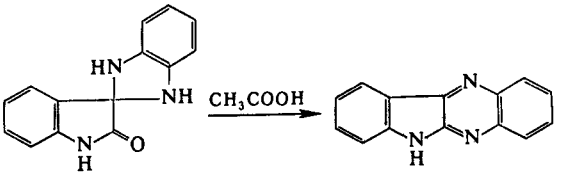
Г. Я. Шварц.

ИЗАТИ́Н (2,3-индолиндион), ф-ла I, мол. м. 147,12; красные кристаллы; т. пл. 205 °С; плотн. 1,51 г/см^3; $\mu 18{,}9 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол, 25 °С).



I II

Трудно раств. в воде, хорошо – в водных р-рах щелочей, этаноле, хлороформе. В спиртовом р-ре находится в таутомерном равновесии с лактимной (оксо-гидрокси) формой (II), к-рая образует соли с водными р-рами щелочей. В неводной среде атом Н в положении 1 м. б. замещен на атом металла, напр. при действии этилата Na при 0 °С. И. аминометилируется с образованием 1-диалкиламиометилизатина. Карбонил в положении 3 более реакционноспособен при нуклеоф. замещении, чем карбснил в положении 2: при 0 °С с NH_3 и при 20 °С с гидроксиламином, гидразином или фенилгидразином образуются 3-производные. С *о*-фенилендиамином в спиртовой среде И. дает спиросоединение III, к-рое в уксусной к-те превращ. в хиноксалин IV:



III IV

Электроф. замещение И. идет в положения 5 и 7; бромирование действием Br_2 в конц. HCl, нитрование HNO_3 в конц. H_2SO_4 – в положение 5. Нагревание с $ClSO_3H$ дает 3,3-дихлор-2-оксоиндолин-5-сульфохлорид. С водным р-ром NH_3

и H_2O_2 или 1 н. р-ром NaOH при 45–50 °С И. образует антраниловую к-ту.

И. получают: 1) окислением индиго с помощью $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 при 35 °С; 2) кипячением аиилина с диэтиловым эфиром мезоксалевой к-ты в ледяной CH_3COOH с послед. окислением O_2 воздуха в 5%-ном р-ре NaOH при 95–100 °С; 3) циклизацией изонитрозоацетанилида в конц. H_2SO_4 при 60–75 °С (р-ция Зандмейера).

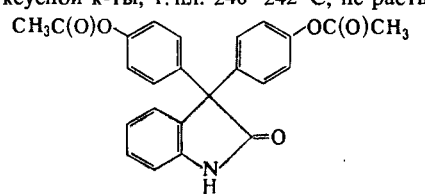
И. применяется для синтеза индигоидных красителей; реагент для фотометрич. определения тиофена в бензоле, катализатор разложения аминокислот. Производные И.– фунгициды, гербициды, лек. препараты (изафенин, метисазон, марбораи).

В организме И. разлагается с образованием антраниловой к-ты. $ЛД_{50}$ 0,3 г/кг (крысы, перораьио). Т. самовоспл. 520 °С (аэрозоля – 466 °С). Ниж. КПВ 10,5 г/м³.

Лит.: Жуигиету Г. И., Рехтер М. А., Изатин и его производные, Киш., 1977.

Н. Б. Карпова.

ИЗАФЕНИ́Н [3,3-*бис*-(4-ацетоксифенил)-2-индолинон, фенисан, эулаксин), мол. м. 401,4; бесцв. кристаллы со слабым запахом уксусной к-ты; т. пл. 240–242 °С; не раств. в воде и



этаноле. Получают действием фенола на изатин в присут. H_2SO_4 с послед. ацетилированием промежут. продукта уксусным ангидридом. Слабительное ср-во. В кишечнике образует дигидроксифенилизатин, вызывающий раздражение рецепторов слизистой оболочки и усилеиие перистальтики.

Г. Я. Шварц.

ИЗБИРА́ТЕЛЬНОСТЬ АНА́ЛИЗА (селективиость), возможность метода или методики определять или обнаруживать искомый компонент (молекулы, иоиы, фуикц. группы и т. д.) в присут. др. сопутствующих компоеитов. Реагенты и хим. р-ции, обеспечивающие высокую И. а., наз. высокоизбирательными.

И. а. характеризуют числом сопутствующих компонентов, к-рые не мешают определению искомого компонента, и макс. отношениями содержаний каждого из сопутствующих и искомого компонентов, при к-рых еще возможно надежное определение или обнаружение последнего (т. иаз. факторами селективиости).

Мерой избирательности количеств. анализа служат обратные величииы численных значений парциальной чувствительности $\gamma_{AK} = \frac{\partial y_A}{\partial C_K}$, где y_A – аналит. сигнал искомого компонента А при заданиых содержаниях искомого и сопутствующих компонентов, C_K – содержание сопутствующего компоиента К. Избирательность многокомпоиентной системы характеризуют матрицей парциальных чувствительностей (иаз. также градуировочной матрицей даиного способа анализа).

И. а. зависит от избирательности отдельиых стадий анализа и м. б. повышена *маскированием* мешающих компонентов или предварит. их отделением (*концентрированием*) с достаточно высоким коэф. разделения.

В таких методах анализа, как полярография, эмиссионный спектральный анализ и др., И. а. в конечной стадии определяется разрешающей способностью прибора, т. е. той мииим. разностью между абсциссами сигналов искомого и сопутствующего компонентов на регистрируемой кривой (регистрограмме), при к-рой еще можно надежно обнаружить или измерить сигнал искомого компонента. Разрешающая способность прибора зависит от ширины сигнала. Наиб. высокой И. а. характеризуются методы многокомпонентного анализа – масс-спектрометрия, иейтроино-активац. анализ, газожидкостиая хроматография и др.

Лит.: Даицер К., Таи Э., Мольх Д., Аналитика, пер. с нем., М., 1981; Чарыков А. К., «Ж. аналит. химии», 1984, т. 39, № 9, с. 1708–14.

Б. Я. Каплан.

ИЗВЕСТКО́ВЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, содержат в качестве осн. компонента *известь*. Применяются для устранения избыточной кислотиости (известкования) почв, гл. обр. нечериоземных дерново-подзолистых, серых лесных, а также торфяных. Известкование основано на замене в т. наз. почвенном р-ре (почвенной влаге) ионов водорода и алюминия ионами Са и Mg. В результате усиливается жизнедеятельность полезных микроорганизмов; почва обогащается доступными для растений элементами питания, улучшаются ее структура, водопроницаемость и др. св-ва; повышается эффективность минер. и орг. удобрений.

В качестве И. у. используют твердые и мягкие прир. известковые породы, продукты их переработки, а также пром. отходы, содержащие известь. Твердые известковые породы (известняк, мел и т. п.) перед внесением в почву измельчают или обжигают; мягкие породы (напр., туфы, доломитовая мука) не требуют измельчения, более эффективны и действуют быстрее, чем твердые породы. Известняковая мука (известняк молотый) – наиб. распространенное И. у.; суммарное кол-во действующего начала (карбонатов Са и Mg) составляет не менее 85% (в пересчете на $CaCO_3$); применяют на разл. почвах под все с.-х. культуры. Доломитовая мука (до 42% $MgCO_3$) – разрушенные верх. слои прир. доломита; целесообразно вносить в песчаные и супесчаные почвы под бобовые, картофель, лен, корнеплоды. Озерная известь, или гажа (ок. 50% $CaCO_3$), добывается со дна высохших озер; дешевый, ценный материал для всех культур. Известковый туф, или ключевая известь (до 96% $CaCO_3$), залегает в пониж. местах по берегам рек, ручьев, ключей; используют под все культуры. Мергель (25–75% $CaCO_3$) добывают из прир. залежей; пригоден для известкования легких почв. Известковые торфа, или торфотуфы (до 50% $CaCO_3$), добывают из залежей в низинных торфяниках; особенно ценны для обработки кислых, бедных гумусом почв. Гашеная известь, или пушонка (до 75% CaO + MgO), – продукт взаимод. с водой подвергнутых обжигу твердых карбонатных пород; рекомендуется для известкования (ие менее чем за 10 дней до посева) тяжелых глинистых почв.

В ряде пром. отходов содержатся примеси (напр., соед. S), оказывающие вредное влияние на растения, особенно в начальный период их роста. Такие отходы необходимо проветривать и вносить в почву за 2–3 нед до посева. Наиб. эффективны: металлургич. шлаки – мартеновские (20–70% CaO, 2–20% MgO), доменные (30–48% CaO, 0–12% MgO), электроплавильные (50–65% CaO, 9–18% MgO); дефекат, или дефекац. грязь (ок. 80% $CaCO_3$), – отход свеклосахарного произ-ва; цементная пыль (40–80% CaO, 0,6–1,5% MgO, 0,5–40% K_2O) – при содержании K_2O более 10% служит ценным известково-калийным удобрением; золы, представляющие собой остатки от сжигания топлив на предприятиях и электростанциях, – сланцевая (40–53% CaO, 2,0–3,6% MgO, 1,0–1,5% K_2O, 0,5–1,2% P_2O_5, 0,8–1,0% N_2O, 0,03% MgO, B, Co, Mo, Cu – по 0,7–4,0 мг/кг), каменноугольная (состав сильно колеблется), торфяная (по составу непостояиа, напр., 8–10% CaO, 1,7% MgO, 1,2% K_2O, 1,1% P_2O_5, 30% SiO_2, до 40% H_2O и др.), к-рая может служить также хорошим бесхлорным удобрением.

В качестве местных И. у. применяются: серпаитиниты (35–40% MgO, 1–2% CaO) – отходы асбестовой пром-сти; дунитовая мука (40–50% MgO) – хвосты при обогащении платиносодержащих пород; отзол и подзол (до 60% CaO + MgO) – отходы кожевенного произ-ва; газовая известь (до 70% CaO + MgO) – отходы при газификации твердых топлив; содовая известь (до 50% CaO + MgO) – отход произ-ва кальцинир. соды и едкого натра; карбидная известь (100–140% CaO + MgO в пересчете на $CaCO_3$) – отход произ-ва ацетилена; белитовая мука (до 50% CaO) – отход произ-ва азотных удобрений; нефели-

новые хвосты (до 20% $CaCO_3$) – отход произ-ва апатитового концентрата; отходы обогащения серных руд (ок. 80% $CaCO_3$, 5–8% S), целлюлозно-бумажного произ-ва (ок. 50% CaO + MgO), мыловаренных произ-в (до 60% CaO + + MgO) и др.

Для разл. почв дозы И. у. колеблются в пределах 1–10 т/га. Эти дозы достаточны, как правило, для поддержания в течение 10–12 лет слабокислой р-ции почвы, обеспечивающей значит. прибавку урожая (в ц/га) большинства с.-х. культур, напр. зерновых колосовых на 0,5–4,0, зернобобовых на 1–3, кормовой свеклы на 30–60, картофеля на 5–15, капусты на 30–70, моркови на 15–45.

Лит.: Известкование кислых почв, М., 1976; Справочная книга по химизации сельского хозяйства, 2 изд., М., 1980 *Ф. В. Янишевский.*

ИЗВЕСТНЯК, наиб. распространенная осадочная карбонатная горная порода, состоящая гл. обр. из кальцита $CaCO_3$. Составляет 12% от всей массы осадочных пород. Хим. состав чистого И. близок к кальциту (CaO 56%, CO_2 44,0%). В состав карбонатной части И. входят также доломит $CaMg(CO_3)_2$, $FeCO_3$ и $MnCO_3$ (менее 1%), некарбонатные примеси – глинистые алюмосиликаты и минералы кремнезема (опал, халцедон, кварц), в небольших кол-вах оксиды, гидроксиды и сульфиды Fe, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaSO_4$, орг. в-во. Пром. классификация И. построена на соотношениях содержаний кальцита и главных примесей, доломита и глинистого в-ва, кол-ва к-рых могут варьировать непрерывно вплоть до полного преобладания. К И. принято относить породы с содержанием кальцита не менее 50%. По структуре агрегатов кальцита различают И. кристаллические (хемогенные), биогенные (сложенные скелетами известковых организмов, напр. мел, состоящий из мелких обломков и целых известковых скелетов микроорганизмов) и обломочные (смешанные структуры, напр. мергель, состоящий из кальцита, доломита и глинистого материала).

Цвет И. преим. белый, светло-серый, желтоватый; примеси могут окрашивать его в бурый, красный, зеленый или черный цвета; карбонатная составляющая раств. в слабых к-тах; плотн. 2700–2900 кг/м^3; предел прочности при сжатии от 0,4 до 300 МПа; т. разл. 825–920 °С.

И. образуется в осн. в бассейнах нормальной солености на небольшой глубине, слагает мощные толщи в отложениях разного возраста. На территории СССР широко распространен на Восточно-Европейской (Русской) платформе и во всех горных сооружениях.

И. – важнейший строит. материал, главный компонент в произ-ве *извести* и *цемента*; в металлургии служит флюсом, используется в произ-ве соды, Ca и CaC_2, стекла, сахара, целлюлозы. Его применяют при очистке нефтепродуктов, при изготовлении красок, замазок, резины, пластмасс, мыла, лекарств, минер. ваты, для очистки тканей и обработки кожи, известковании почвы (см. *Известковые удобрения*).

Лит.: Требования промышленности к качеству минерального сырья, в. 10. Известняк, 2 изд., М., 1961. Карбонатные породы, пер. с англ., т. 2, М., 1971. *Д. П. Смолин.*

ИЗВЕСТЬ, вяжущий материал, получаемый обжигом и послед. переработкой известняка, мела и др. известково-магнезиальных горных пород. Чистая И. – бесцв. продукт; плохо раств. в воде (ок. 0,1% при 20 °С); плотн. ок. 3,4 г/см^3.

В зависимости от хим. состава и условий твердения И. подразделяют на воздушную, твердеющую в воздушно-сухих условиях, и гидравлическую, к-рая твердеет на воздухе и в воде.

Воздушную И. получают обжигом гл. обр. известняка с малым содержанием глины (до 8%) при 1100–1300 °С в шахтных или вращающихся обжиговых печах. При этом карбоиаты, входящие в состав породы, разлагаются, напр.: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$. В зависимости от содержания в породе MgO различают след. виды И.: кальциевую (содержит до 5% по массе MgO), магнезиальную (5–20%) и доломитовую (20–40%).

В зависимости от способа обработки обожженного продукта получают негашеную комовую (кипелка), негашеную молотую и гашеную (гидратную) И., или пушонку, а также известковое тесто. Первая представляет собой смесь кусков разл. величины, образующихся после грубого помола продукта обжига. По хим. составу она состоит из CaO и MgO с небольшой примесью неразложившегося при обжиге $CaCO_3$, а также из силикатов, алюминатов и ферратов Ca. Негашеная молотая И. – продукт тонкого помола комовой извести. Гашеная И. – высокодисперсный сухой порошок, получаемый взаимод. комовой или молотой негашеной И. с небольшим кол-вом воды или пара (гашением); состоит преим. из $Ca(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ с примесью $CaCO_3$. При гашении И. большим кол-вом воды образуется пластичная тестообразная масса, т. наз. известковое тесто.

Активность воздушной И. как вяжущего материала определяется общим содержанием оксидов Ca и Mg. Наиб. активностью обладает кальциевая И., содержащая 93–97% оксидов. Высококачеств. сорта И. («жирная известь») характеризуются большим выходом известкового теста (больше 3,5 л на 1 кг негашеной И.); чем выше выход теста, тем оно пластичнее и может принять большее кол-во песка при приготовлении строит. р-ров. И. с низким выходом известкового теста наз. «тощей».

По скорости гашения различают быстрогасящуюся (длительность процесса не более 8 мин), среднегасящуюся (не более 25 мин) и медленногасящуюся И. (более 25 мин). За скорость гашения принимается время от момента смешивания порошка И. с водой до момента достижения макс. т-ры смеси. Твердение воздушной И. происходит в результате испарения воды и кристаллизации $Ca(OH)_2$ из насыш. водного р-ра, а также при взаимод. с CO_2 воздуха с образованием кристаллов $CaCO_3$.

Воздушную И. применяют для изготовления вяжущих строит. р-ров, предназначенных для наземной кладки кирпича, искусств. камней и штукатурки, а также при получении известково-шлаковых, известково-пуццолановых и др. смешанных вяжущих (см. *Цементы*). В смеси с красителями И. используется в качестве декоративного материала. См. *Вяжущие материалы*.

Гидравлическая И. – тонкомолотый порошок, получаемый обжигом при 900–1100 °С мергелистых известняков, содержащих 6–20% глинистых и тонкодисперсных песчаных примесей. Образующиеся при этом силикаты ($2CaO \cdot SiO_2$), алюминаты ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 5CaO + 3Al_2O_3$) и ферраты ($2CaO \cdot Fe_2O_3$) кальция придают этой И. способность длительно сохранять прочность в воде после предварит. твердения на воздухе.

По содержанию своб. оксидов Ca и Mg гидравлич. И. подразделяют на слабогидравлическую (15–60% оксидов) и сильногидравлическую (1–15%). Гидравлич. И., в отличие от воздушной, характеризуется большей прочностью при меньшей пластичности.

Гидравлич. И. используют для изготовления штукатурных и кладочных р-ров, пригодных для эксплуатации в сухих и влажных средах, легких и тяжелых бетонов низких марок, фундаментов и сооружений, подвергающихся действию воды.

Все виды И. применяют также в хим. пром-сти (для получения хлорной извести, соды, нейтрализации к-т и кислых газов в пром. сбросах и др.), металлургии (флюсы при выплавлении чугуна из железных руд), сахарном произ-ве (для очистки свекловичных соков), с. х-ве (для известкования почв, см. *Известковые удобрения*) и др. Кроме того, И. широко используется для произ-ва силикатного кирпича и силикатных автоклавных изделий.

Лит.: Моиастырев А. В., Производство извести, 3 изд., М., 1978, Моиастырев А. В., Александров А. В., Печи для производства извести. Справочник, М., 1979. См. также лит при ст. *Вяжущие материалы*
Т. В. Кузнецова

ИЗМЕЛЬЧЕ́НИЕ, разрушение твердых тел до требуемых размеров. По размеру (крупности) измельченного продукта различают: грубое (300–100 мм), среднее (100–25 мм) и мелкое (25–1 мм) дробление; грубый (1000–500 мкм), средний (500–100 мкм), тонкий (100–40 мкм) и сверхтонкий (< 40 мкм) помол. Цель дробления – получение кускового продукта необходимой крупности и гранулометрического,

или фракционного, состава, подготовка к помолу. Цель помола – увеличение дисперсности твердого материала, придание ему определенных гранулометрич. состава и формы частиц (остроугольные, окатанные, чешуйчатые и т. п.), дезагрегирование.

И. способствует: улучшению однородности смесей (напр., произ-во СК); ускорению и повышению глубины протекания гетерог. хим. р-ций (в произ-ве минер. удобрений, ультрамарина и др.); повышению интенсивности сочетаемых с ним др. технол. процессов (перемешивание, сушка, обжиг, хим. р-ции); снижению применяемых т-р и давлений (напр., при варке стекла); улучшению физ.-мех. св-в и структуры материалов и изделий (твердые сплавы, бетон, керамика, огнеупоры и т. п.); повышению красящей способности пигментов и красителей, активности адсорбентов и катализаторов; переработке полимерных композиций, включающих высокодисперсные наполнители (напр., сажу, слюду, хим. и иные волокна), отходов произ-ва, бракованных и изношенных изделий (резиновые шины, термо- и реактопласты и др.) и т. д.

Осн. характеристики процесса: изменение дисперсности; степеиь И. – отношение среднего размера кусков (зерен) исходного материала к среднему размеру кусков (зерен, частиц) измельчеиного продукта; уд. энергетич. затраты (в кВт·ч на 1 т продукта). Главные характеристики продукта И. – гранулометрич. состав (в %) и уд. пов-сть (в $см^2/г$).

И. может быть сухим (как правило, при грубом и среднем дроблении) и мокрым (часто при мелком дроблении и помоле). Сухое И. проводят в воздушной среде или в инертных газах (при переработке окисляющихся, пожаро- и взрывоопасных, а также токсичных материалов). Мокрое И. (исходный материал смешивают с жидкостью, преим. с водой) применяют при обогащении руд методом *флотации*, при послед. обработке измельченного материала в виде суспензии (напр., в произ-ве TiO_2), при повыш. влажности материала и наличии в нем комкующих примесей, при необходимости исключить пылеобразование.

И. может осуществляться периодически либо непрерывно. Периодич. процесс применяют при небольших масштабах произ-ва, т. к. он сравнительно малоэкономичен, сопровождается сильными нагреванием (И. происходит в замкнутом объеме) и агрегированием обрабатываемого материала и дает возможность получать продукт только широкого гранулометрич. состава, содержащий значит. кол-ва мелких и крупных фракций.

Непрерывный процесс осуществляют по двум осн. схемам. При работе в открытом цикле, используемом чаще всего для грубого и среднего И., материал проходит через измельчитель только один раз, не возвращаясь в него, и также характеризуется широким гранулометрич. составом.

Наилучшие показатели по качеству продукта, производительности измельчителя и энергетич. затратам достигаются в случае И. в замкнутом цикле с непрерывным отбором тонкой фракции. Тонкое дробление (или помол) производят, как правило, в замкнутом цикле «И.–классификация». В нем материал с размерами кусков больше допустимого предела многократно возвращается в машину на доизмельчение, а целевая фракция отбирается в результате послед. классификации с помощью: 1) грохотов (см. *Грохочение*) при дроблении, 2) гидравлических (см. *Классификация гидравлическая*) либо воздушных (см. *Сепарация воздушная*) сепараторов соотв. при сухом и мокром помоле. При содержании в исходном материале не менее 30–40% требуемого тонкого продукта И. в открытом или замкнутом цикле проводят с предварит. классификацией сырья. При высокой степени И. резко возрастает расход энергии. С целью его снижения процесс осуществляют в неск. стадий (обычно в две, реже в три), направляя материал в установленные последовательно дробилки или мельницы для грубого, среднего и тонкого И.

Для И. используют разл. способы. В пром. измельчителях чаще всего применяют след. виды мех. воздействий: свободный удар, раздавливание, истирание, а также их комбинации. Выбор усилия зависит от крупности и прочности материала. Машины для И. подразделяют на дробилки и мельницы. В данной статье рассмотрены измельчители, наиб. распространенные в хим. и смежных отраслях пром-сти, а также в хим. лабораториях.

Дробление производят в осн. с помощью дробилок четырех типов: щековых, конусных, валковых, роторных. Щековые дробилки (рис. 1, *а*) служат для грубого и среднего дробления, напр., серного колчедана в произ-ве H_2SO_4. В них материал раздавливается между неподвижной и подвижной плитами, наз. щеками, рабочие пов-сти к-рых имеют зубчатую форму; расстояние между щеками уменьшается в направлении движения материала. Осн. достоинства: высокая производительность, простота конструкции, широкая область применения (в т. ч. для дробления крупнокусковых материалов большой твердости), компактность, легкость обслуживания; недостатки: периодичность воздействия на материал (только при сближении щек), неполная уравновешенность движущихся масс, что является причиной шума и сотрясений зданий, где работают дробилки, интенсивный износ рабочих органов; степень измельчения 3–6.

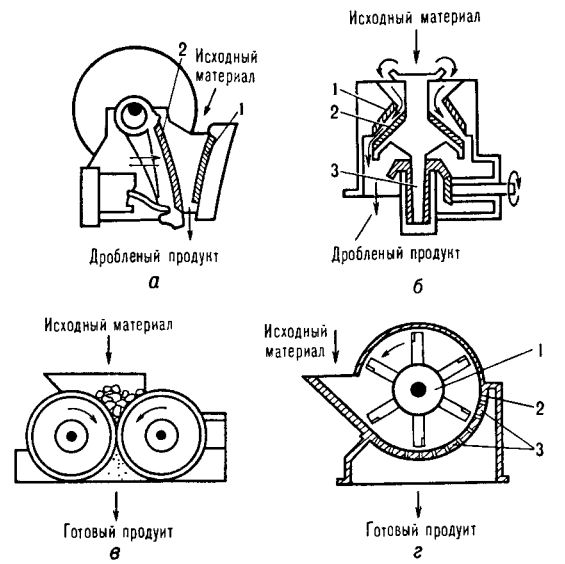


Рис. 1. Основные типы дробилок: *а* – щековая (1,2 – соотв. неподвижная и подвижная щеки); *б* – конусиая (1,2 – соотв. неподвижный и качающийся конусы, 3 вал); *в* – валковая; *г* – роторная (1 – ротор с молотками либо билами, 2 – статор, 3 – колосники).

В конусных, или гирационных, дробилках (рис. 1, *б*) предназначенных для среднего и мелкого дробления, материал подвергается раздавливанию (и частично излому) между неподвижным наружным конусом и внутренним, вращающимся в нем эксцентрично; зазор между конусами уменьшается книзу (по ходу материала). Осн. достоинства: надежность работы, высокая степень измельчения; недостатки: сложность конструкции и обслуживания. Эти дробилки применяют, напр., в произ-ве фосфоритов; степень измельчения 3–6.

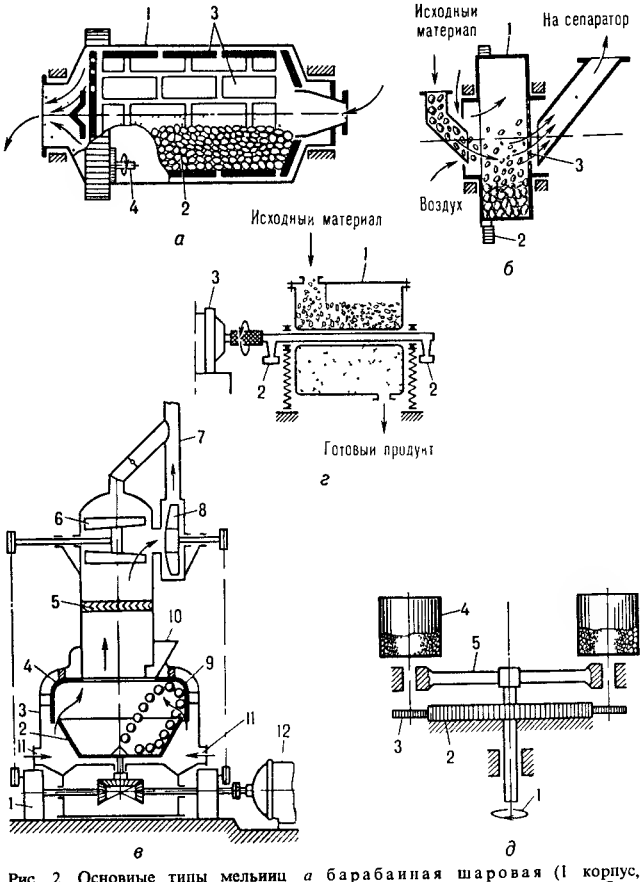
Валковые дробилки (рис. 1, *в*), используемые для мелкого дробления, напр., в произ-ве кам.-уг. пека, состоят из одной или двух пар горизонтальных зубчатых валков, к-рые, вращаясь навстречу друг другу, захватывают и раздавливают куски материала; при разной частоте вращеиия валков происходит также истирание материала. Осн. достоинства: простота конструкции, равномерность И. материала; недостатки: малая производительность и непригодиость для дробления высокотвердых материалов, неравномерный износ валков; степень измельчения 2–4.

Для дробления всех видов служат роторные, или молотковые, дробилки (рис. 1, *г*), где материал измельчается ударами вращающихся шарнирно подвешениых молотков

либо жестко закрепленных на роторе бил, а также при ударах кусков материала друг о друга и о пов-сть статора или отбойных плит. Осн. достоинства: компактность конструкции, высокие производительность и степень И. (10–120), низкие энергозатраты; недостаток – повыш. абразивный износ. Эти машины используют, напр., для дробления доломитов и известняков.

Помол осуществляют с помощью мельниц со свободными и закрепленными мелющими телами и без них (рис. 2). К машинам со своб. мелющими телами (металлич., керамич. и др. шары, стержни, окатанная кремневая галька и т. п.) относятся: тихоходные вращающиеся барабанные мельницы – шаровые, стержневые, галечные (для грубого, среднего и тонкого помола); быстроходные мельницы – центробежно-шаровые, вибрационные, планетарные, магнитные, бисерные и др. (для тоикого и сверхтонкого помола).

Барабанные шаровые мельницы (рис. 2, *а*) загружены мелющими телами обычно на 35–40% объема, в межшаровом пространстве находится материал, к-рый измельчается в результате совместного действия шаров и крупных



а *б* *г* *в* *д*

Рис. 2 Основные типы мельниц *а* барабанная шаровая (1 корпус, 2 – мелющие тела, 3 – футеровочные плиты, 4 – привод), *б* – барабанная бесшаровая (1 – корпус, 2 – привод, 3 диафрагма), *в* центробежно-шаровая (1,12 привод, 2 корпус, 3 чаша, 4 отбойная пов-сть статора, 5 отражательная решетка, 6 – воздушный сепаратор, 7 воздухопровод, 8 – вентилятор, 9 – шары, 10, 11 штуцеры для подачи соотв исходного материала и воздуха), *г* вибрационная шаровая (1 корпус, 2 – дебалансы, 3 электродвигатель), *д* планетарная (1 привод, 2 зубчатое колесо, 3 малая шестерня, 4 – барабан, 5 водило)

кусков, а также взаимного истирания частиц. Оси. достоинства: возможность применения в многотоннажных произ-вах, простота конструкции; недостатки: большая металлоемкость, значительный износ мелющих тел, сильный шум, производимый при работе. Эти измельчители используют для помола разл. материалов, напр., в произ-вах барита и фосфоритной муки; степень измельчения 20–100.

Барабанные бесшаровые мельницы, или машины самоизмельчения (рис. 2, *б*), применяемые, напр., в произ-ве асбеста, при переработке горнохим. сырья и т. п., по принципу действия аналогичны шаровым измельчителям; мелющие тела – крупные куски материала. Осн. достоинство – возможность получения высокочистых измельченных продуктов; недостатки: большие габариты, возможность накапливания фракций средних размеров, к-рые приходится возвращать на доизмельчение; степень измельчения 180 -300.

В центробежно-шаровых мельницах (рис.2, *в*), используемых для помола талька, мела и др., шары из вращающейся чаши отбрасываются центробежными силами к отбойиой пов-сти статора, измельчая материал действием стесненного удара, а затем снова падают в чашу. Материал увлекается воздушным потоком, создаваемым вентилятором, при этом в чашу на доизмельчеиие падают наиб. крупные куски и зерна, отраженные соотв. решеткой и сепаратором. Осн. достоинство – высокая уд. производительность; недостатки: сильный износ рабочих органов, высокий уровень шума, степень измельчения 5–100.

Вибрационные мельницы (рис. 2, *г*) заполиеиы шарами на 80–90% объема; под действием вращающихся дебалансов корпус, опирающийся на пружины, совершает частые круговые колебания, и шарам сообщаются импульсы, в результате они движутся по сложным траекториям, интенсивно измельчая и перемешивая материал, находящийся в межшаровом пространстве. Осн достоинства: возможиость получения высокодисперсных продуктов (степень измельчения 20–200), малая продолжительность помола, компактность; недостатки: ограниченная производительность, высокий уровень шума. В этих машинах измельчают, напр., гидрокарбонат Na, сурик, охру, пигменты, кварц, графит.

В планетарных мельницах (рис. 2, *д*) неск. барабанов смонтировано на общем водиле. На оси каждого барабана насажена малая шестерня, к-рая находится в зацеплении с неподвижным центральным зубчатым колесом. При вращении водила малые шестерни обкатываются вокруг колеса, и барабаны одновременно вращаются вокруг своих осей и центр. вала; в результате мелющие тела приобретают сложное движение при больших ускорениях, что обусловливает весьма интенсивное И. материала. Осн. достоинство – высокая эффективность И.; недостатки: малая производительность, периодичность процесса, возможность использования, как правило, в малотоннажных произ-вах, сильный разогрев продуктов вследствие значит. выделения теплоты. Эти мельницы применяют, напр, в горнохим. пром-сти (при переработке руд РЗЭ и титановых), а также в качестве быстродействующих лаб. устройств (подготовка проб для экспресс-анализов); степень измельчения 20–300.

Бисерные мельницы (рис. 2, *е*), широко применяемые в произ-вах красок, эмалей, грунтовок и др., примерно на $^2/_3$ или $^3/_4$ объема заполнены спец. кварцевым бисером (диаметр 1–2 мм) или износостойким песком. Предварительно подготовленная суспензия, напр , из пигмента и связующего, подается насосом (на рис. не показан) в цилиндр. поднимается вверх, проходит через слой бисера (песка), подвергаемый действию вращающегося дискового ротора, интенсивно измельчается, перетирается, фильтруется через сито и выводится из ниж. части мельницы. Осн. достоинство – высокая гомогенность продуктов; недостатки: ограниченные габариты и производительность, необходимость частой замены мелющих тел; степень измельчения 200–300.

К машинам с закрепленными мелющими телами (ролики, катки, вальцы и т. п) относятся: среднеходовые мельницы – бегуны (для грубого и среднего помола), кольцевые, жернова, краскотерки и др. (для среднего и тонкого помола); быстроходные центробежные мельницы - ножевые, штифтовые, дисмембраторы, дезинтеграторы и т. п (для грубого, среднего и тонкого помола).

В бегунах (рис. 2, *ж*), служащих в осн. для И. вязких материалов (часто в сочетании с перемешиванием), напр., в горнохим. и коксохим. отраслях пром-сти (угольные шихты и др.), при вращении вала катки, к-рые свободно сидят на

полуосях, катятся («бегут») по дну чаши, раздавливая и истирая находящийся в ней материал. Под действием центробежных сил его куски перемещаются к наружному борту чаши, откуда возвращаются на катки с помощью спец. скребков. Осн. достоинство – простота конструкции; недостатки: низкая производительность, ограниченная степень И. (10–40).

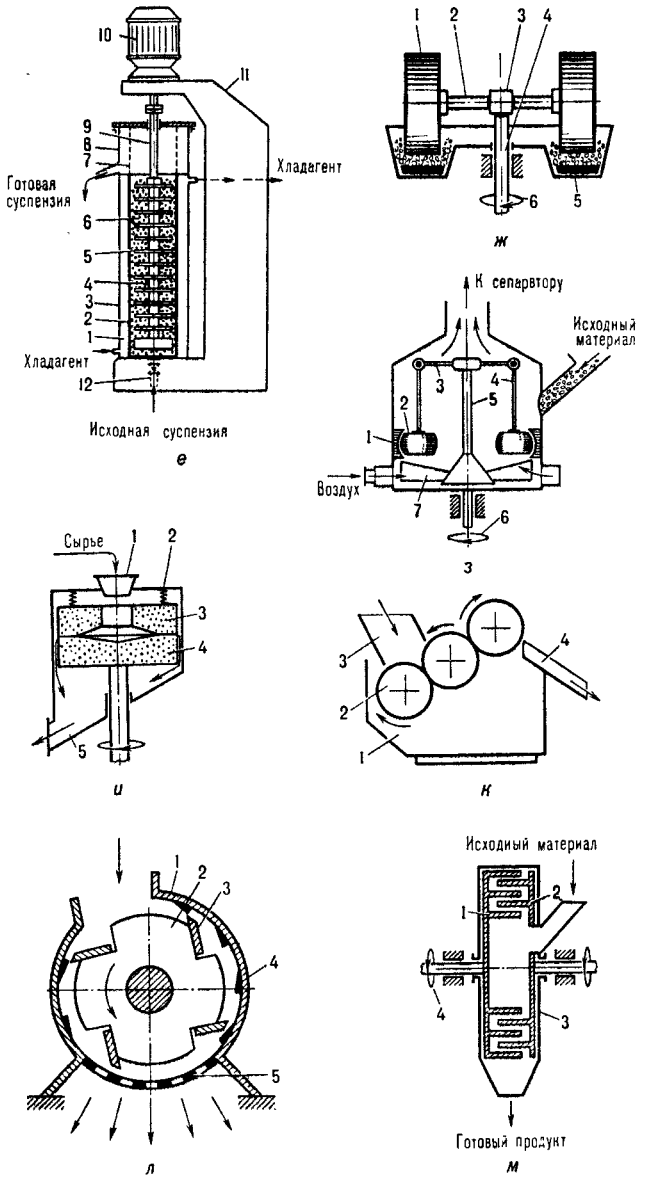


Рис. 2. Основные типы мельниц: *е* бисерная (1 корпус, 2 - цилиндр, 3 кожух, 4 - вал, 5 - диски, 6 - мелющие тела, 7 - сито, 8 - приемник переработанной суспензии, 9 дисковый ротор, 10 электродвигатель, 11 станина, 12 краи); *ж* - бегуны (1 - каток, 2 полуось катка, 3 - водило, 4 - центральный вал, 5 - чаша, 6 - привод); *з* роликo-кольцевая маятниковая (1 размольное кольцо, 2 ролик или каток, 3 крестовина, 4 маятник, 5 вал, 6 - привод, 7 - скребок); *и* - жернова (1 - загрузочная воронка, 2 - пружина, 3, 4 - соотв. верхний и нижний каменные круги, 5 - патрубок для выгрузки готового продукта); *к* - краскотерка (1 корпус, 2 - валок, 3 загрузочная воронка, 4 - разгрузочный лоток); *л* - ножевая (1 - корпус-статор, 2 - ротор, 3, 4 - соотв. вращающийся и неподвижный ножи, 5 - перфорир. решетка); *м* - дезинтегратор (1, 2 роторы с рабочими пальцами, 3 станина с подшипниками, 4 привод).

Ролико-кольцевые маятниковые мельницы (рис. 2, *з*) предназначены для И. мягких, хрупких и нелипких материалов (напр., каолина, белых пигментов, ильменита, цементного клинкера). В них катки или ролики катятся, прижимаясь центробежными силами к внутр. пов-сти размольного кольца и измельчая материал в зазоре между мелющими телами и кольцом. Измельченный материал увлекается воздушным потоком в сепаратор, где разделяется на готовый продукт и грубую фракцию, возвращаемую на доизмельчение. В зону И. исходный материал перемещается посредством скребков. Осн. достоинство – возможность изменения степени И. в широких пределах (5–100); недостатки: интенсивный изиос рабочих органов, сложность конструкции.

В жерновах (рис. 2, *и*), применяемых гл. обр. в произ-вах красителей, а также бумаги и картона, материал через загрузочную воронку поступает виутрь верхнего (неподвижного) корундового круга-жернова, к-рый своей тяжестью и пружинами прижимается к ниж. вращающемуся кругу. Под воздействием центробежных сил и благодаря направляющим насечкам на рабочих пов-стях кругов материал втягивается в кожух и выгружается через спец. патрубок. Оси. достоинство – высокая степень помола; недостатки: низкая производительиость, необходимость частой замены рабочих органов; степень измельчения 5–100.

Краскотерки (рис. 2, *к*) позволяют диспергировать или перетирать материал (в произ-вах красок, полимерных паст и др.) в регулируемом узком зазоре между параллельно установленными валками, вращающимися навстречу друг другу с разной скоростью. Готовый продукт удаляется через лоток, снабженный скребковым устройством. Осн. достоинство – удобство регулирования степени И. (20–300); недостатки: ограниченная производительность, неравномерный износ валков.

В ножевых мельницах (рис. 2, *л*) материал подвергается рубящему и режущему действию ножей ротора и статора. Измельченный продукт выгружается из мельницы через перфорир. решетку. Осн. достоинство – возможность эффективной переработки эластичных отходов (линолеума, резины) без глубокого охлаждения в отличие от др. мельниц; степень измельчения 10–50.

Дезинтеграторы (рис. 2, *м*) служат преим. для сухого помола хрупких, мягких материалов с малой абразивной способностью (напр., каолин, мел, литопои). Исходный материал через загрузочную воронку поступает в центр. часть одного из роторов, вращающихся в противоположных направлениях, и попадает между их пальцами. Под действием центробежных сил куски (зерна) материала продвигаются от центра к периферии роторов, многократно ускоряются, ударяясь о пальцы и сталкиваясь. Измельченный продукт отбрасывается из роторов в кожух и ссыпается через спец. патрубок. Осн. достоинства: простота устройства, высокий смешивающий эффект; недостатки: интенсивный износ пальцев, большое пылеобразование, значит. расход энергии; степень измельчения 5–10.

К машинам без мелющих тел относятся: барабанные мельницы самоизмельчения (для грубого, среднего и тонкого помола); воздухо-, паро- и газоструйные (для тонкого и сверхтонкого помола); пневматические (для среднего и тонкого помола); кавитационные (для переработки суспензий); коллоидные, ультразвуковые, электрогидравлические и др. (преим. для тонкого и сверхтонкого помола).

В струйных противоточных мельницах (рис. 2, *н*) И. происходит за счет энергии потока компримированного газа, напр. воздуха, или перегретого пара. Два встречных потока, несущих с большой скоростью исходный материал в виде мелких кусков, пройдя сопла, к-рые установлены в разгонных трубах, соударяются, и частицы измельчаются. Восходящие потоки увлекают материал в зону предварит. сепарации грубых фракций и далее в сепаратор, где отделяется тонкая готовая фракция, улавливаемая сначала в циклоне и окончательно в фильтре. Грубые фракции непрерывно возвращаются из сепаратора в размольную камеру. Осн. достоинство – возможность диспергирования термолабильных материалов [кубовых красителей, $(NH_4)_2SO_4$ и т. п.]; недостаток – необходимость установки дополнит. обо-

рудования (компрессора, газогенератора, мощной пылеулавливающей системы). Такие машины предназначены для И. кокса, слюды, известняка, пластмасс, инсектицидов и др.; степень измельчения 20–120.

Кавитационные мельницы (рис. 2,*о*) работают в системе с напорными баками, что обеспечивает многократную циркуляцию и высокую степень диспергирования материала.

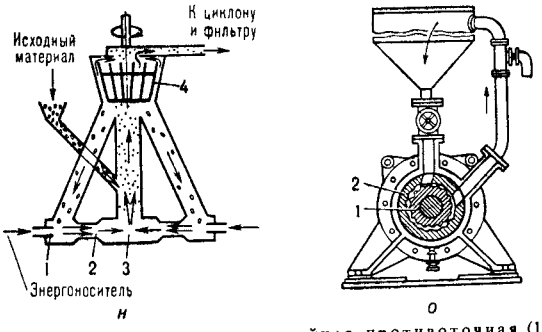


Рис. 2. Основные типы мельниц: *н* струйная противоточная (1 сопло, 2 разгонная труба, 3 размольная камера, 4 воздушный сепаратор); *о* кавитационная (1 ротор, 2 статор).

Действуя как насос, мельница прокачивает диспергируемую суспензию через кольцевой зазор между ротором и статором, причем благодаря наличию на их пов-стях продольных канавок сечение прохода то возрастает, то уменьшается, что вызывает значит. колебания давления и, как следствие, кавитационный эффект. В результате суспензия интенсивно измельчается и по окончании цикла переработки отводится через спец. кран в ниж. части машины. Осн. достоинство – высокая гомогенность получаемых суспензий; недостатки: интенсивный износ рабочих органов, малая производительность. Эти измельчители применяют для приготовления резиновых смесей, в лакокрасочных и др. произ-вах; степень измельчения 5–40.

В т. наз. коллоидных мельницах материал измельчается (до частиц размером неск. мкм и менее), многократно проходя через малый зазор между быстро вращающимся конич. диском (ротором) и неподвижным кольцом (статором) либо через зазор между пальцами ротора и корпусом машины. Из-за высокого износа рабочих пов-стей и малой производительности эти мельницы применяют в осн. в лаб. практике для помола небольших порций материала. В ультразвуковых мельницах помол происходит под действием высокочастотных звуковых колебаний (более 20 тыс. в 1 с). Сравнительно небольшая мощность совр. генераторов ультразвука и высокий уровень шума ограничивают область использования таких мельниц; их применяют преим. для получения высокодисперсных (средний размер частиц – мкм и доли мкм) и однородных суспензий, напр., в произ-вах красителей и лек. ср-в. В электрогидравлич. измельчителях твердое тело подвергается высокоинтенсивному воздействию импульсных давлений, возникающих при высоковольтном разряде в жидкости; эти машины м. б. использованы как для тонкого помола, так и для дробления.

Выбор способа и технол. схемы И., типоразмеров, материалов рабочих органов и режима работы измельчителей зависит от прочности, твердости, упругости, липкости, термостойкости, хим. активности, токсичности, склонности к загоранию и взрыву измельчаемых материалов, а также от гранулометрич. состава, необходимой формы частиц, чистоты, белизны, насыпной массы, текучести и т. д. продукта И.

Процессы И. связаны со значит. расходом энергии. Для выражения зависимости между затратами энергии и результатами И., т. е. размерами кусков (зерен) продукта, предложен ряд теорий, гипотез и эмпирич. соотношений, к-рые м. б. использованы, однако, лишь с целью качеств. сопоставления измельчающих машин. Практически для выбора типов и размеров машин, а также расчета их производительности, продолжительности процесса и дисперсности продуктов экспериментально изучают в равных условиях кинетику И. исследуемого и эталонного материалов и определяют т. наз. коэф. измельчаемости, к-рый характеризует сопротивляемость материала И. в конкретной машине. Далее выбирают тип измельчителя и с использованием соответствующих таблиц – параметры и режим его работы.

Повышению эффективности И., наряду с совмещением его с классификацией и проведением процесса в неск. стадий, способствует рациональный выбор уд. энергетич. затрат, мех. усилий и частот их воздействия на материал, соотношений твердое: жидкое при мокром помоле и др. Для получения высокодисперсных продуктов из материалов, склоиных к агрегированию, их подвергают сначала сухому, а затем мокрому помолу с добавками ПАВ. Последние препятствуют агрегированию мелких частиц и позволяют получать тонкие порошки с модифицированной (гидрофобизированной или гидрофилизированной) поверхностью. Одновременно ПАВ облегчают возникновение и развитие в измельчаемом материале пластич. сдвигов и трещин, что снижает его сопротивляемость И. Перспективен также метод т. наз. упругодеформационного И., заключающийся в совместном воздействии на материал т-ры, давления и деформации сдвига. С помощью этого метода на модифицированных экструзионных и вальцевальных машинах получают сверхтонкие порошки из вторичных полимерных материалов, напр. изношенных резин (размер частиц до 60 мкм) или полиэтиленовой пленки (до 10 мкм).

Для поддержания заданных характеристик продуктов И. необходимо контролировать и корректировать параметры процесса (влажность, крупность, измельчаемость, др. св-ва исходных материалов, производительность машин). Для этого мощные дробильные и помольные установки оснащают системами автоматич. регулирования. С целью уменьшения износа оборудования при И. абразивных материалов ограничивают скорость движения рабочих органов, применяют быстросъемные узлы и детали, подвергаемые легкому изнашиванию, футеруют рабочие пов-сти; в ряде случаев осуществляют совместную обработку абразивного и мягкого компонентов композиции, при к-рой первый способствует И. второго, а мягкий полирует твердый, снижая его абразивность. Для уменьшения износа машин при мокром И. в жидкость вводят ингибиторы коррозии.

При И. пожаро- и взрывоопасных материалов необходимо соблюдать правила техники безопасности. Установки и помещения для И. необходимо проектировать и эксплуатировать с учетом ниж. концентрац. пределов и т-р воспламенения, а также способности исходных материалов к электризации и т. п. Должны быть обеспечены прочность и герметичность корпусов измельчителей и коммуникаций, установлены разрывные предохранит. мембраны. Для изготовления мелющих тел и корпусов измельчителей необходимо использовать материалы, исключающие возможность искрообразования при соударениях. Установки для И. следует заземлять и оснащать защитой от атм. и статич. электричества, вместо пневматич. транспорта применять механический с изготовлением его деталей (напр., ковшей элеватора) из цветных металлов. Электрооборудование должно быть во взрывобезопасном исполнении, а категория помещений выбрана в соответствии с санитарными нормами и правилами. Пылеулавливающие устройства (циклоны, фильтры) следует монтировать в отдельном помещении; анализ пылесодержания воздушной среды и мокрую очистку трактов, оборудования и помещений от осевшей пыли необходимо проводить строго по графику. Эффективны также замена сухого И. на мокрое, И. в среде азота, оснащение установок системами автоматич. дистанц. контроля, управления и сигнализации.

Лит.: Сиденко П. М., Измельчение в химической промышленности, 2 изд., М., 1977; Андреев С. Е., Перов В. А., Зверевич В. В., Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых, 3 изд., М., 1980; Справочник по обогащению руд. Подготовительные процессы, 2 изд., М., 1982.

М. Л. Моргулис

ИЗО... (от греч. isos – равный, одинаковый, подобный), составная часть названий орг. соед.; указывает на разветвленное строение углеводородной цепи: изоуглеводороды имеют

одну боковую метильную группу при втором атоме углерода цепи, напр. $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ – изопентан, а их производные разветвление в конце цепи, напр. изовалериановая к-та, изопентиламин. Часто указывает на изомерное строение соед. по сравнению с соед., строение к-рых принято за нормальное, напр. изохинолин, изованилин; употребляется в тривиальных назв., напр. изопрен.

ИЗОАМИЛАЦЕТА́Т (изоамиловый эфир уксусной к-ты) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OCOCH_3$, мол. м. 130,18; бесцв. жидкость с резким фруктовым запахом, напоминающим запах груш (порог запаха $6\cdot10^{-7}$ г/л); т.пл. – 78,5 °С, т.кип. 142 °С; d_4^{20} 0,8719; n_D^{20} 1,4053; η 0,872 мПа·с (21,1 °С); давление пара 733,3 Па (20 °С); μ $6,07\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 22 °С); C_p^0 250,27 кДж/моль (20 °С); γ 0,0246 Н/м (21,1 °С); ε 4,63 (30 °С); раств. в орг. р-рителях, р-римость в воде 2% по массе (25 °С). Образует азеотропную смесь с водой (63,7% И.; т.кип. 93,6 °С). Обладает всеми хим. св-вами *эфиров сложных*. Получают взаимод. изоамилового спирта с уксусной к-той в присут. конц. H_2SO_4. И.– р-ритель в лакокрасочной, кожевениой и др. отраслях пром-сти, в произ-ве кинопленки, целлулоида и т. д.; применяется в пищ. пром-сти (ранее был известен как «грушевая эссенция») в произ-ве фруктовых вод, карамели и др.

Т. всп. 36 °С, т. самовоспл. 430 °С, КПВ 0,2–4,4%, температурные пределы взрываемости 3–57 °С. Оказывает вредное действие на центр. нервную систему; $ЛД_{50}$ 5 г/кг (кролики, перорально); ПДК 100 мг/м³. *Л. А. Хейфиц.*

ИЗОАМИ́ЛОВЫЙ СПИРТ, см. *Амиловые спирты.*

ИЗОБА́РНО-ИЗОТЕРМИ́ЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИА́Л, см. *Термодинамические потенциалы.*

ИЗОБУТИЛЕ́Н, см. *Бутены.*

ИЗОБУТИ́ЛОВЫЙ СПИРТ, см. *Бутиловые спирты.*

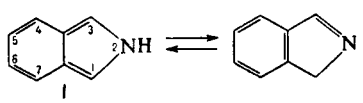
ИЗОВАЛЕРИА́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Валериановые кислоты.*

ИЗОВАЛЕРИА́НОВЫЙ АЛЬДЕГИ́Д (3-метилбутаналь) $(CH_3)_2CHCH_2CHO$, мол. м. 86,13; бесцв. жидкость со слабым запахом; т. пл. – 51 °С, т. кип. 92,5 °С; d_4^{20} 0,7977; n_D^{20} 1,3893; плохо раств. в воде, хорошо в орг. р-рителях. Идентифицируют И. а. в виде семикарбазона (т. пл. 131–132 °С) или 2,4-динитрофенилгидразона (т.пл. 127 °С). Содержится в нек-рых эфирных маслах. По хим. св-вам И. а. – типичный представитель *альдегидов*. В пром-сти его получают оксосинтезом из изобутилена, CO и H_2 или окислением 2-метилбутанола (изоамилового спирта) $Na_2Cr_2O_7$ в присут. H_2SO_4.

И. а. используется для получения высших разветвленных ненасыщ. к-т, разветвленных спиртов, в синтезе нек-рых лекарств, как душистое в-во в парфюмерии и ароматизующая добавка (запах яблок) в пищ. пром-сти. *Л. А. Яновская.*

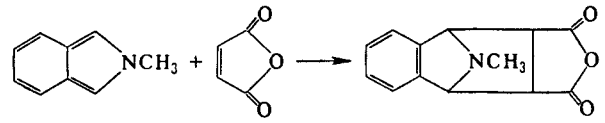
ИЗОИНДО́Л (бензо[c]пиррол), ф-ла I, мол.м. 117,12; бесцв. кристаллы; устойчив при т-ре ниже –77 °С, при комнатной т-ре легко разлагается. Из производных И. наиб. изучен N-метилизоиндол (т. пл. 90–91 °С), устойчивый только в инертиой атмосфере; под действием УФ света флуоресцирует.

Для И. и его производных, незамещенных по атому N, характерно наличие двух таутомерных форм, причем для И. равновесие сдвинуто влево.



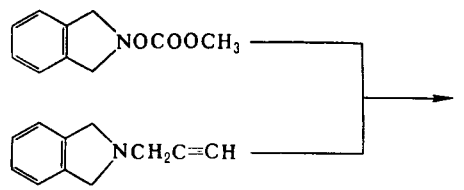
I

И. представляет собой гетероароматич. соед., в к-ром сопряжение связей обеспечивается делокализацией 10π-электронов. Электроф. замещение И. и его производных (ацилирование, азосочетание, присоединение изоцианатов и др.) протекает в положение 1. Они вступают в р-цию диенового синтеза в качестве диена с N-фенилмалеинимидом, малеиновым ангидридом и др. напр.:

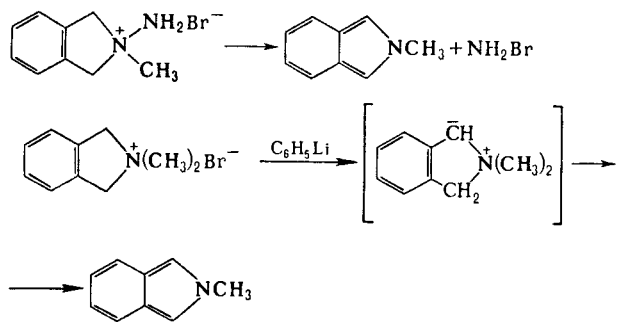


Эти р-ции обычно используются для идентификации малоустойчивых производных И. N-Метилизоиндол при гидрировании в присут. никеля Ренея превращ. в N-метилиндолин.

Получают И. вакуумным пиролизом нек-рых производных изоиндолинов, в т. ч. аддуктов И. с диенофилами, напр.:



N-Метилизоиндол получают разложением солей изоиндолиния, напр.:

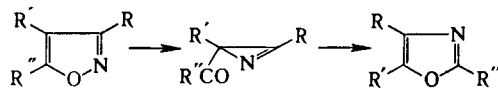


Изоиндольный цикл – фрагмент молекул фталоцианиновых красителей, прир. алкалоида изоборреверина и нек-рых термоустойчивых лестничных полимеров.

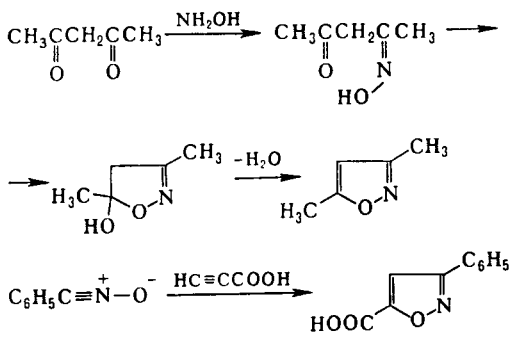
Лит. Иванский В.И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, с. 110; Бабичев Ф.С., Ковтуненко В.А., Химия изоиндола, К., 1983

В. А. Ковтуненко.

ИЗОКСАЗО́Л (1,2-оксазол), мол. м. 69,1; бесцв. жидкость с запахом пиридина; т. кип. 95,5 °С; d_4^{20} 1,078; n_D^{20} 1,4298; pK_a –2,03; ограниченно раств. в воде (1 мас. ч. в 6 мас. ч. воды при 20 °С), хорошо в орг. р-рителях. Протонируется сильными к-тами по атому N. Под действием оснований депротонируется по атомам С-3 и С-5 с разрывом связи N—O и образованием α-кетонитрила. Обладает ароматич. св-вами. Для И. характерно электроф. замещение (нитрование, сульфирование, галогенирование) по атому С-4, для производных И. – нуклеоф. замещение по атомам С-3 и С-5. Алкилирование И. протекает по атому N. И. устойчив к действию окислителей, кроме $KMnO_4$; восстановление приводит к разрыву цикла по связи N—O. Под действием света И. и его гомологи изомеризуются сначала в ацилазирины, затем в оксазолы, напр.:



И. получают взаимод. гидроксиламина с пропаргиловым альдегидом HC≡CCHO или его ацеталем. Производные И. синтезируют взаимод. гидроксиламина с β-дикарбонильными соед., а также циклоприсоединением N-оксидов нитрилов к алкинам, напр.:



Производные И. широко используют в орг. химии для получения α,β-ненасыщенных кетонов, α-кетонитрилов, гетероциклич. соединений, а также в синтезе лек. ср-в (напр., циклосерина, оксациллина, клоксациллина).

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 368–92; Соколов С.Д., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 3, с. 533–62; Kochetkov N.K., Sokolov S.D., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, v. 2, N.Y.–L., 1965, p. 365–422. *Б.Г. Горин.*

ИЗОЛЕЙЦИ́Н (2-амино-3-метилпентановая к-та, 2-амино-3-метилвалериановая к-та, Ile, I) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$, мол. м. 131,17; бесцв. кристаллы (физ. св-ва см. в табл.). Молекула содержит два асимметрич. атома С в положениях 2 и 3, что обусловливает существование четырех оптически активных изомеров (L-*алло*-И. имеет сладкий вкус).

СВОЙСТВА ИЗОМЕРОВ ИЗОЛЕЙЦИНА

Изомер	Т. пл., °С (с разл.)	$[\alpha]_D^{20}$, град	
		в воде*	в 20%-ной HCl*
L-*трео*-И.	285–286	+10,7	+40,8
D-*трео*-И.	283–284	10,7	41,6
L-*алло*-И.	278	+14,0	+38,1
D-*алло*-И.	274–275	−14,2	38,0
D,L-И.	292		

* Концентрация 1 г в 100 мл

И. раств. в воде, горячей уксусной к-те и водных р-рах щелочей, плохо раств. в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире. При 25 °С для L-*трео*-И. (прир. аминокислота) pK_a 2,32 (COOH) и 9,76 (NH_2); p*I* 6,02.

По хим. св-вам И. – типичная алифатич. α-*аминокислота*. L-*трео*-И. – необходимый компонент пищи человека и животных (незаменимая аминокислота). Встречается во всех организмах в составе белков и пептидов. Его содержание в продуктах (на сухой вес) составляет: в пшеничной муке 6%, говядине 8%, в коровьем молоке 11%. Остаток D-*трео*-И. входит в состав антибиотика бацитрацина, D-*алло*-И. – в состав актиномицина С.

Биосинтез L-*трео*-И.: из 2-оксомасляной (образуется из треонина) и пировиноградной к-т в результате сложной цепи р-ций; распадается в организме до 2-метилацетоуксусной к-ты. Синтетически L-*трео*-И. может быть получен аминированием 2-бром-3-метилпентановой к-ты. В спектре ПМР L-*трео*-И. в D_2O хим. сдвиги (в м.д.) 3,67 (α-CH), 1,987 (β-CH), 1,014 (β′-CH_3), 1,475 и 1,263 (γ-CH_2), 0,942 (δ-CH_3).

L-*трео*-И. применяют для синтеза прир. и биологически активных пептидов. Он впервые выделен из фибрина в 1904 Ф. Эрлихом. Мировое произ-во L-*трео*-И 150 т/год (1982).

В.В. Баев

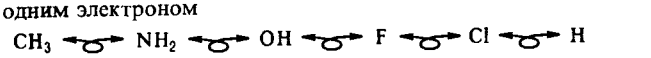
ИЗОЛИ́РОВАННАЯ СИСТЕ́МА (замкнутая система), термодинамич. система, заключенная в жесткую, непроницаемую для в-в, тепла и внеш. полей оболочку (реальную или воображаемую). И.с. является закрытой, так что при отсутствии хим. превращений массы всех компонентов в ней постоянны, т.е. число молей каждого компонента n_i = const, где $i = 1,2, \ldots, k$ (k число компонентов системы). Кроме того, фиксированы внутр. энергия E системы и ее объем V. Т. обр., состояние И.с. задано параметрами $E, V, n_1, n_2, \ldots, n_k$. Все остальные величины, характеризующие св-ва системы, являются ф-циями этих независимых параметров. Если в системе происходят хим. превращения, условие n_i = const заменяется требованием постоянства чисел атомов каждого вида, т.е. постоянства общей массы в-ва в системе и ее атомного состава (см. *Закрытая система*).

Неравновесные процессы в И.с. сопровождаются ростом энтропии; равновесному состоянию системы отвечает макс. значение ее энтропии.

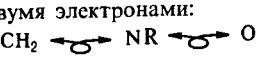
Н.А. Смирнова

ИЗОЛОБА́ЛЬНОЙ АНАЛО́ГИИ ПРИ́НЦИП, служит для объяснения строения кластеров, сложных металлоорг. соед. и др. структур. И.а.п. заключается в том, что в реальных или воображаемых молекулах изолобальные группы взаимно заменяемы. Изолобальными наз. группы, имеющие одинаковое число граничных орбиталей (ГО высших заиятых и низших вакантных мол. орбиталей) со сходными св-вами симметрии и пространств. строением, близкими значениями энергии и с одним и тем же числом электронов, заиимающих эти ГО. Изолобальность групп А и Б изображается:

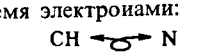
И.а.п. выявляет глубинное единство отдельных областей химии. В неявном виде И.а.п. применяется и в орг. химии, напр. изолобальны группы, имеющие одну работающую ГО с одним электроном



с двумя ГО и двумя электронами:



с тремя ГО и тремя электроиами:



В химии металлоорг. соед. И.а.п. выполняет роль, аиалогичиую роли теории хим. строения в орг. химии. При таком использоваиии И.а.п. допустимо упрощение определения изолобальности: изолобальными можно назвать группы с одинаковым числом ГО и одинаковым числом электронов на них; при соблюдении этих условий примерное соответствие в пространств. строении, энергии и симметрии ГО обычно обеспечивается автоматически. При определении числа ГО металлоорг. фрагмента надо учитывать, что в отличие от элементов главных подгрупп переходные металлы имеют по девять валентных орбиталей.

Отношения изолобальности между фрагментами металлоорг. соед. с соответствующим координац. числом металла n и орг. фрагментами приведены в таблице.

ОТНОШЕНИЯ ИЗОЛОБАЛЬНОСТИ

Орг. фрагмент	Металлоорг. фрагменты с координац. числом n				
	9	8	7	6	5
CH_3	d^1ML_8	d^3ML_7	d^5ML_6	d^7ML_5	d^9ML_4
CH_2	d^2ML_7	d^4ML_6	d^6ML_5	d^8ML_4	$d^{10}ML_3$
CH	d^3ML_6	d^5ML_5	d^7ML_4	d^9ML_3	

L – двухэлектроиный лиганд, верх. индекс в металлоорг. фрагменте соответствует разности между числом валентных электроиов металла и степенью его окисления

Для металлоорг. соед. (октаэдрич. координация, $n = 6$) CH_3-группе изолобальны группы d^7ML_5, напр. $Mn(CO)_5$ или $Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ (т. к. C_5H_5 изолобальный аналог совокупности трех двухэлектронных лигандов); CH_2-группе изолобальны группы d^8ML_4, напр. $Ru(CO)_4$, $CoCO(\eta^5\text{-}C_5H_5)$, CH-группе группы d^9ML_3, напр. $Co(CO)_3$, $Ni(\eta^5\text{-}C_5H_5)$. В соответствии с И.а.п. кластеры $Re_2(CO)_{10}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$ изолобальные аналоги этана, циклопропана и тетраэдраиа соотв., а кластер $[Fe_2(CO)_8]Sn$ изолобальный

аналог спиропентана [т. к. $Fe(CO)_4$ изолобален CH_2 и Sn изолобален C].

И. а. п. может быть применена для предсказания возможности существования новых соединений. Достоверность таких прогнозов значительно повышается при использовании своеобразной «библиотеки» ГО металлоорг. фрагментов, изолобальных основным орг. фрагментам.

Принцип сформулирован Р. Хофманом в 1976.

Лит. Hoffmann R., «Angew Chem.», 1982, v. 21, № 10, p. 711 724; Stone F G.A., «Angew Chem.», 1984, v 23, № 2, p. 89 99

Н П Гамбарян, И. В. Станкевич.

ИЗОЛЯЦИО́ННЫЕ МАСЛА́ (электроизоляц. жидкости), нефтяные масла, реже синтетич. соединения (кремний-, фтор- и хлорорганические и др.). Служат в качестве жидкой изоляции и теплоотводящей среды в электротехн. аппаратуре, напр. в трансформаторах, масляных выключателях, конденсаторах высокого напряжения, силовых кабелях (соотв. трансформаторные, конденсаторные и кабельные масла). Благодаря использованию И. м. уменьшаются размеры и металлоемкость аппаратуры и силовых кабелей, снижаются диэлектрич. потери. Вязкость трансформаторных и конденсаторных масел 9 12 $мм^2/с$ при 50 °С, кабельных 10–25 $мм^2/с$; $\rho\ 10^{10}$ 10^{14} Ом·с, электрич. прочность 25 кВ/мм; tgδ для трансформаторных масел 0,5 3,0 при 100 °С, для конденсаторных и кабельных 0,001–0,005. Нефтяные масла получают глубокой очисткой (кислотно-щелочной, адсорбционной и др.) масляных дистиллятов. В нек-рых случаях, напр. при произ-ве трансформаторных масел, нефтяное сырье подвергают карбамидной или каталитич. депарафинизации для улучшения диэлектрич. св-в (напр., электрич. прочности), повышения термич. стабильности и морозостойкости. С целью повышения устойчивости к электрич. пробою и увеличения срока смены масел (до 10 лет и более) в них вводят присадки (0,2 -0,5%). Мировое произ-во И. м. превышает 21 млн. т/год, в т. ч. синтетич. масла 50 тыс. т/год (1987).

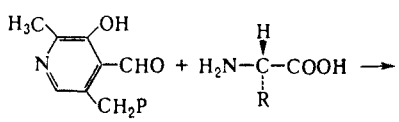
Лит. Липштейн Р А., Шахнович М И., Трансформаторное масло, 3 изд., М., 1983

В. В. Синицын.

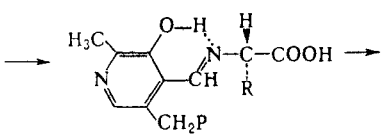
ИЗОМА́СЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИ́Д, см. *Масляный альдегид.*

ИЗОМЕРА́ЗЫ, класс ферментов, катализирующих р-ции изомеризации. Подклассы И. (их пять) сформированы по типам р-ций, а подподклассы по типам субстратов.

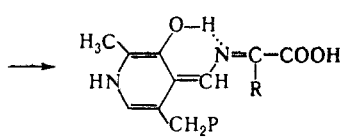
Рацемазы и эпимеразы катализируют соотв. рацемизацию и эпимеризацию в-в. Субстраты рацемаз содержат один хиральный центр, эпимераз несколько. У исследованных рацемаз α-аминокислот кофермент пиридоксальфосфат. В ходе р-ции α-аминокислоты с пиридоксальфосфатом (ф-ла I, здесь и ниже P остаток фосфорной к-ты) образуется шиффово основание (II), к-рое переходит в хиноидную форму (III):



I



II



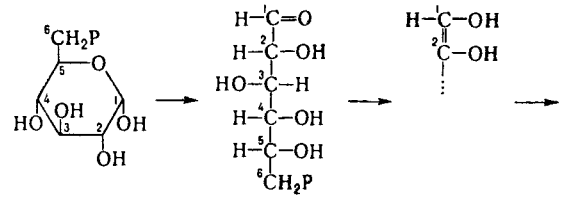
III

Рацемизация α-аминокислоты обусловлена обратной р-цией нестереоспецифич. присоединения H^+ к атому C, связаниому с R. Рацемазы аминокислот играют существенную роль у бактерий, синтезирующих из L-изомеров D-аланин и D-глутаминовую к-ту, необходимые для синтеза *пептидогликанов.* Среди др. И., катализирующих превращения аминокислот, хорошо изучена диаминопимелинатэпимераза, катализирующая превращение 2,6-L,L-диаминопимелиновой к-ты в *мезо*-форму.

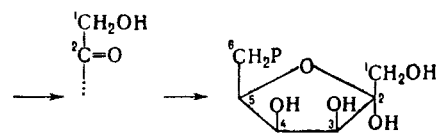
В группе эпимераз, катализирующих превращения углеводов, наиб. изучена альдоза-1-эпимераза, участвующая во взаимопревращении α- и β-моносахаридов, а также уридиндифосфатглюкоза-4-эпимераза, катализирующая эпимеризацию углевода в положении 4 с образованием уридиндифосфатгалактозы. Одна из важных р-ций эпимеризации – мутаротация глюкозы, катализируемая мутаротазой животных.

цис-транс-Изомеразы катализируют изомеризацию при двойных связях. Так, малеинатизомераза катализирует превращ. малеиновой к-ты в фумаровую.

Внутримол. оксидоредуктазы катализируют окисление одной части молекулы с одновременным восстановлением другой части. Нек-рые из этих И. используют в качестве кофермента восстановленный никотинамидадениндинуклеотидфосфат (НАДФН). Поскольку в результате р-ции не образуются окисленные продукты, эти ферменты не причисляются к классу оксидоредуктаз. К И. этой группы относятся ферменты, катализирующие взаимопревращения альдоз и кетоз. Так, триозофосфат-изомераза катализирует превращение D-глицеральдегид-3-фосфата в дигидроксиацетонфосфат; глюкозо-6-фосфатизомераза катализирует взаимопревращение между глюкозо-6-фосфатом (IV) и фруктозо-6-фосфатом (V), к-рое, предположительно, осуществляется через промежут. эндиол (VI):

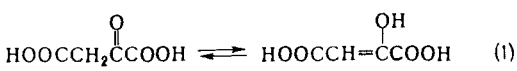


IV VI

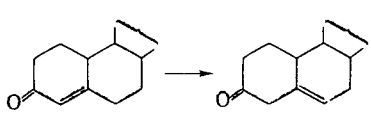


V

К этой же группе относятся ферменты, катализирующие кетоенольные превращ. (напр., оксалоацетат-таутомераза, участвующая в р-ции 1), а также перемещение двойной связи (напр., стероид-Δ-изомераза, катализирующая р-цию 2) и связи S S в белках (белок дисульфид-изомеразы):



(1)

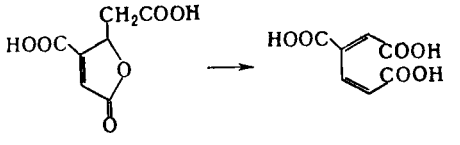


(2)

Внутримол. трансферазы катализируют перемещение групп из одиого положения молекулы в другое. Относительно хорошо изученный фермент этой группы фосфоглицерат-фосфомутаза, к-рая катализирует превращ. D-гли-

церин-2-фосфата в D-глицерин-3-фосфат. Механизм р-ции включает гидролитич. расщепление фосфоэфирной связи в положении 2 с образованием фосфорилированного фермента и фосфорилирование глицерина в положение 3 («пинг-понг»-механизм). Ряд ферментов этой группы катализирует перемещение аминогрупп. Мн. из них в качестве кофактора используют коферментные формы витамина B_{12}. Характерный фермент этой подгруппы – лизин – 2,3-аминомутаза, катализирующая превращение L-лизина в L-3,6-диаминогексановую к-ту. К этой же группе относятся ферменты, катализирующие перемещение ацильной и др. групп.

Внутримол. лиазы катализируют р-ции, в к-рых группа, отделяемая от одной части молекулы, остается в результате превращений ковалентно связанной с др. частью этой же молекулы. Напр., 3-карбокси-*цис*, *цис*-муконат-циклоизомераза катализирует превращ. 4-карбоксимуконолактона в 3-карбокси-*цис*, *цис*-мукоиовую к-ту:



Все И. играют важную роль в обмене в-в.

Лит.: Фершт Э., Структура и механизм действия ферментов, пер. с англ., М., 1980; Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т. 1–2, М., 1982.

Э. А. Толоса, А. Г. Габибов.

ИЗОМЕРИЗА́Т, техн. назв. смеси насыщ. алифатич. углеводородов изостроения гл. обр. 2-метилбутана (65% по массе и более), а также изогексанов, получаемая изомеризацией нормальных парафинов с послед. ректификацией товарного продукта. Сырье – легкая бензиновая фракция прямой перегонки нефти, выкипающая в пределах 62–85 °С и содержащая в осн. пентан и гексаи. Для расширения ресурсов сырья перспективно применение также более тяжелой бензиновой фракции (75–150 °С), получаемой при каталитич. крекинге.

Изомеризацию осуществляют в присут. бифункциональных катализаторов – Pt или Pd на кислотном носителе (γ-Al_2O_3, цеолит), промотированном галогеном (Cl, F). Для предотвращения разложения углеводородов и отложения кокса на катализаторе процесс проводят под давлением циркулирующего в системе H_2 при след. параметрах: т-ра 360–450 °С, давление 3,0–3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5–2,0 $ч^{-1}$, соотношение водородсодержащий газ : сырье 900 : 1. Детонац. стойкость И. зависит от углеводородного состава прямогонного бензина. Напр., из фракции ромашкинской нефти, содержащей 44% пентана, 26,2% гексана и изогексаиов, получают И. с октановым числом 85.

Характеристики И.: октановое число 89–93 и 93–96 (соотв. добавляют 0.41 и 0,82 г/кг тетраэтилсвинца), начало кипения не ниже 34 °С, конец кипения не выше 67 °С, давление насыщ. пара (при 38 °С) 79,0–98,5 кПа, содержание S не более 0,01% по массе.

И. – высокооктановый компонент, добавляемый в кол-ве 10–15% к автомобильным бензинам.

Лит.: Смидович Е. В., Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд., М., 1980 (Технология переработки нефти и газа, ч. 2), с. 226–31; Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В., Производство высокооктановых бензинов, М., 1981, с. 76–79

А. Ф. Горенков.

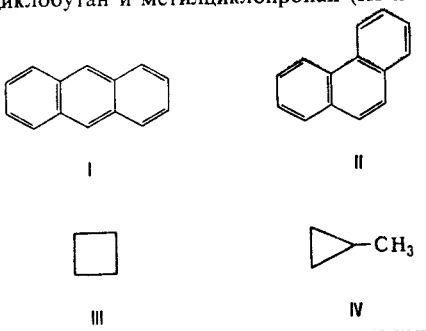
ИЗОМЕРИЗА́ЦИЯ, см. *Изомерия, Перегруппировки молекулярные.*

ИЗОМЕРИ́Я (от *изо...* и греч. méros – доля, часть), существование соединений (гл. обр. органических), одинаковых по составу и мол. массе, но различных по физ. и хим. св-вам. Такие соед. наз. изомерами.

В итоге полемики Ю. Либиха и Ф. Вёлера было установлено (1823), что существуют два резко различных по св-вам в-ва состава AgCNO – циановокислое и гремучее серебро. Еще одним примером послужили вииная и виноградная к-ты, после исследования к-рых Й. Берцелиус в 1830 ввел термин «И.» и высказал предположение, что различия возникают из-за «различного распределения простых атомов в сложном атоме» (т. е. молекуле).

Подлинное объяснение И. получила лишь во 2-й пол. 19 в. на основе теории хим. строения А. М. Бутлерова (структурная И.) и стереохим. учения Я. Г. Вант-Гоффа (пространственная И.).

Структурная И. – результат различий в хим. строении. К этому типу относят: 1. И. углеродного скелета, обусловленную разл. порядком связи атомов углерода. Простейший пример – бутан $CH_3CH_2CH_2CH_3$ и изобутан $(CH_3)_3CH$. Др. примеры: антрацен и фенантрен (ф-лы I и II соотв.), циклобутан и метилциклопропан (III и IV).

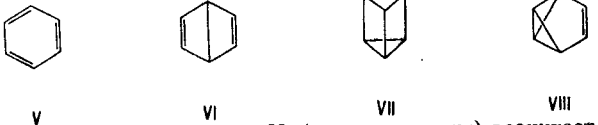


I II III IV

2. И. положения, обусловленную разл. положением функц. групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете, напр. 1-пропанол $CH_3CH_2CH_2OH$ и 2-пропанол $CH_3CHOHCH_3$; 1-бутен $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ и 2-бутен $CH_3CH{=}CHCH_3$.

Разновидность этого вида И. – существование соед. с разл. взаимным расположением функц. групп или кратных связей (т. наз. И. взаимного положения), напр. α-аминопропионовая к-та $CH_3CH(NH_2)COOH$ и β-амиiопропионовая к-та $H_2NCH_2CH_2COOH$; метилаллен $CH_3CH{=}C{=}CH_2$ и 1,3-бутадиен $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$; *м*-дигидроксибензол (резорцин) и *п*-дигидроксибензол (гидрохиион). Во всех приведенных выше примерах изомеры имеют одинаковую хим. природу, однако структурные изомеры могут принадлежать к разным классам, напр. ф-лу C_6H_6 имеют дивинилацетилен $CH_2{=}CHC{\equiv}CCH{=}CH_2$ и бензол, ф-ла C_2H_6O принадлежит этаиолу CH_3CH_2OH и диметиловому эфиру CH_3OCH_3.

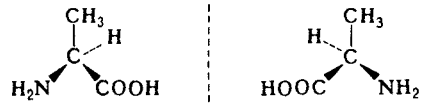
3. Валентную И. (особый вид структурной И.), при к-рой изомеры можно перевести друг в друга лишь за счет перераспределения связей. Напр., валентными изомерами бензола (V) являются бицикло[2.2.0]гекса-2,5-диеи (VI, «бензол Дьюара»), призман (VII, «бензол Ладенбурга»), бензвален (VIII).



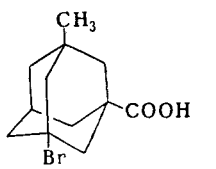
V VI VII VIII

Пространственная И. (стереоизомерия) возникает в результате различий в пространств. конфигурации молекул, имеющих одинаковое хим. строение. Этот тип И. подразделяют на энантиомерию (оптическую И.) и диастереомерию.

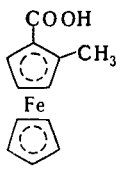
Энантиомерами (оптич. изомерами, зеркальными изомерами) являются пары оптич. антиподов – в-в, характеризующихся противоположными по знаку и одинаковыми по величине вращениями плоскости поляризации света при идентичности всех других физ. и хим. св-в (за исключением р-ций с др. оптически активными в-вами и физ. св-в в хнральной среде). Необходимая и достаточная причина возникновения оптич. антиподов – отсеение молекулы и одной из след. точечных групп симметрии C_n, D_n, T, O, I (см. *Хиральность*). Чаще всего речь идет об асимметрич. атоме углерода, т. е. об атоме, связанном с четырьмя разиыми заместителями, напр.:



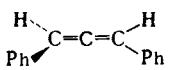
Асимметрическими м. б. и др. атомы, напр. атомы кремния, азота, фосфора, серы. Налнчие асимметрич. атома не еднпств. причина энантиомерии. Так, имеют оптич. антиподы производные адамантана (IX), ферроцена (X), 1,3-дифенилаллен (XI), 6,6′-динитро-2,2′-дифеновая к-та (XII). Причина оптич. активности последнего соед. – атропоизомерия, т. е. пространств. изомерия, вызванная отсутствием вращения вокруг простой связи. Энантиомерия также проявляется в спиральных конформациях белков, нуклеиновых к-т, гексагелицене (XIII).



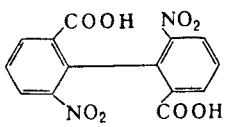
IX



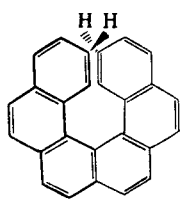
X



XI

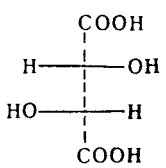


XII

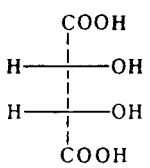


XIII

Диастереомернымн считают любые комбинации пространств. изомеров, не составляющие пару оптич. антиподов. Различают σ- и π-диастереомеры (Д.). σ-Д. отличаются друг от друга конфигурацией части имеющихся в них элементов хиральности. Так, Д. являются (+)-винная к-та и *мезо*-винная к-та, D-глюкоза и D-манноза, напр.:

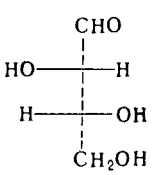


(+)-Винная к-та

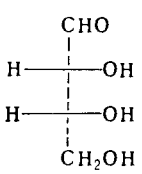


мезо-Винная к-та

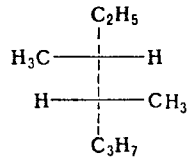
Для нек-рых типов Д. введены спец. обозначения, напр. *трео*- и *эритро*-изомеры – это Д. с двумя асимметрич. атомами углерода и пространств. расположением заместителей у этих атомов, напоминающим соотв. треозу (родств. заместители находятся по разные стороны в проекционных ф-лах Фишера) и эритрозу (заместители – по одну сторону):



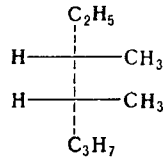
D-Треоза



D-Эритроза



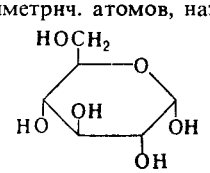
(R,R)-*трео*-3,4-Диметилгептан



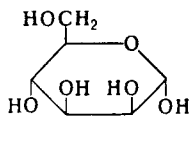
(R,S)-*эритро*-3,4-Диметилгептан

эритро-Изомеры, у к-рых асимметрнч. атомы связаны с одинаковыми заместителями, называются *мезо*-формами. Они, в отличие от остальных σ-Д., оптически неактивны из-за внутримол. компенсации вкладов во вращение плоскости поляризации света двух одинаковых асимметрич. центров противоположной конфигурации.

Пáры Д., различающиеся конфигурацией одного из неск. асимметрнч. атомов, наз. эпимерами, напр.:



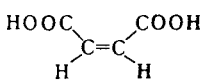
D-Глюкоза



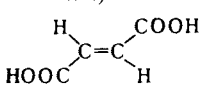
D-Манноза

Термин «аномеры» обозначает пару диастереомерных моносахаридов, различающихся конфигурацией гликозидного атома в циклич. форме, напр. аномерны α-D- и β-D-глюкозы.

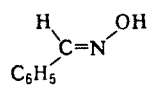
π-Д., называемые также геом. изомерами, отличаются друг от друга разл. пространств. расположением заместителей относительно плоскости двойной связи (чаще всего C=C и C=N) или цикла. К ним относятся, напр., малеиновая и фумаровая к-ты (ф-лы XIV и XV соотв.), (*E*)- и (*Z*)-бензальдоксимы (XVI и XVII), *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклопентаны (XVIII и XIX).



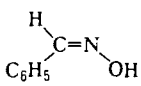
XIV



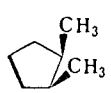
XV



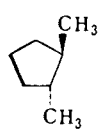
XVI



XVII

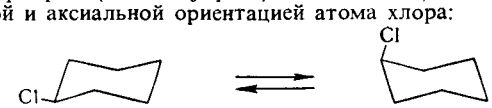


XVIII



XIX

Явление И. неразрывно связано с температурными условиями его наблюдения. Так, напр., хлорциклогексан при комнатной т-ре существует в виде равновесной смеси двух конформеров (см. *Конформационный анализ*) – с экваториальной и аксиальной ориентацией атома хлора:



e-Форма

a-Форма

Однако при −150 °C можно выделить индивидуальную *a*-форму, к-рая ведет себя в этих условиях как устойчивый изомер.

С др. стороны, соединения, в обычных условиях являющиеся изомерами, при повышении т-ры могут оказаться находящимися в равновесии таутомерами (см. *Таутомерия*). Напр., 1-бромпропан и 2-бромпропан – структурные изоме-

ры, однако при повышении т-ры до 250 °С между ними устанавливается равновесие, характерное для таутомеров.

Изомеры, превращающиеся друг в друга при т-ре ниже комнатной, можно рассматривать как *нежесткие молекулы*.

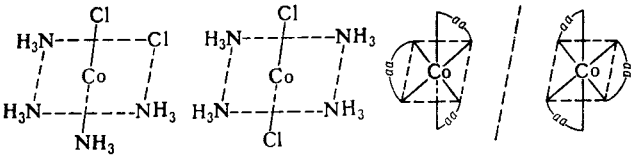
Существование конформеров иногда обозначают термином «поворотная И.». Среди диенов различают *s-цис-* и *s-транс*-изомеры, к-рые, по существу, являются конформерами, возникающими в результате вращения вокруг простой (*s*–single) связи:

s-цис-1,3-Бутадиен *s-транс*-1,3-Бутадиен

И. также характерна для *координационных соединений*. Так, изомерны соед., различающиеся по способу координации лигандов (ионизац. И.), напр., изомерны

$$[Co(NH_3)_5Br]^+SO_4^- \text{ и } [Co(NH_3)_5SO_4]^+Br^-.$$

Здесь, по существу, имеется аналогия со структурной И. орг. соединений. Др. тип И. комплексных соед. обусловлен пространств. причинами (в приводимых ниже ф-лах *аа*–ацетилацетон):



цис-Форма *транс*-Форма Энантиомеры

Хим. превращения, в результате к-рых структурные изомеры превращ. друг в друга, наз. изомеризацией. Такие процессы имеют важное значение в пром-сти. Так, напр., проводят изомеризацию нормальных алканов в изоалканы для повышения октанового числа моторных топлив; изомеризуют пентан в изопентан для послед. дегидрирования в изопрен. Изомеризацией являются и внутримол. перегруппировки, из к-рых большое значение имеет, напр., превращ. оксима циклогексанона в капролактам – сырье для произ-ва капрона.

Процесс взаимопревращения энантиомеров наз. рацемизацией: она приводит к исчезновению оптич. активности в результате образования эквимолярной смеси (–)- и (+)-форм, т.е. рацемата. Взаимопревращение диастереомеров приводит к образованию смеси, в к-рой преобладает термодинамически более устойчивая форма. В случае π-диастереомеров – обычно *транс*-форма. Взаимопревращение конформац. изомеров наз. конформац. равновесием.

Явление И. в огромной степени способствует росту числа известных (и еще в большей степени числа потенциально возможных) соединений. Так, возможное число структурно-изомерных децило вых спиртов более 500 (известно из них ок. 70), пространств. изомеров здесь более 1500.

При теоретич. рассмотрении проблем И. все большее распространение получают топологич. методы; для подсчета числа изомеров выведены мат. ф-лы. Для обозначения пространств. изомеров разных типов разработана *номенклатура стереохимическая*, собранная в разделе Е Номенклатурных правил ИЮПАК по химии.

Термин «И.» употребляют зачастую и за пределами его обычного значения. Так, говорят об *изомерии атомных ядер*.

Лит.: Пальм В. А., Введение в теоретическую органическую химию, М., 1974; Соколов В. И., Введение в теоретическую стереохимию, М., 1979; Сланина З., Теоретические аспекты явления изомерии в химии, пер. с чеш., М., 1984; Потапов В. М., Стереохимия, М., 1988. *В. М. Потапов*

ИЗОМЕРИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР, существование ядер нек-рых нуклидов в метастабильных возбужденных энергетич. состояниях. Нуклиды с метастабильными ядрами обозначают латинской буквой *m* в верх. индексе слева от массового числа. Так, метастабильный изомер ^{236}Np обозначают ^{236m}Np. И. а. я. обнаруживается по различиям характеристик радиоактивного распада ядер в основном и возбужденном состояниях. Каждый ядерный изомер радионуклида распадается со своим пернодом полураспада $T_{1/2}$, причем значение $T_{1/2}$ для ядер в метастабильном состоянии м. б. как больше, так и (реже) меньше $T_{1/2}$ для ядер в основном состоянии. Тип распада ядерных изомеров может быть как одинаковым, так н различным; в частности, для урана и трансурановых элементов обнаружены метастабильные ядра изомеров, характеризующиеся высокой вероятностью самопроизвольного деления.

Метастабильность изомерных состояний возможна тогда, когда переход ядра из возбужденного состояния в основное затруднен из-за различия в форме ядер (ядро в метастабильном состоянии более вытянуто, чем в осиовном) или из-за большой разницы в значении спина ядра. Так, ^{192}Ir (в основном состоянии спин ядра $I = 4$) имеет два ядерных изомера: у одного $I = 9$, у другого $I = 1$. Энергия перехода либо выделяется в виде γ-кванта, либо передается электронам атомной оболочки, вследствие чего они вырываются из атома (внутр. конверсия).

Мн. метастабильные ядерные изомеры находят практич. применение, напр. в качестве радиоактивных индикаторов. Так, в медицине широко используют с этой целью ^{99m}Tc.

И. а. я. открыта О. Ганом в 1921 при исследовании ^{234}Pa. У искусств. радионуклидов И. а. я. обнаружена Б. В. Курчатовым, И. В. Курчатовым, Л. В. Мысовским и Л. И. Русиновым в 1935; ими были исследованы ядерные изомеры ^{80}Br ($T_{1/2}$ 17,6 мин) и ^{80m}Br ($T_{1/2}$ 4,42 ч).

Лит.: Мошковский С., в кн.: Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия, под ред. К. Зигбана, пер. с англ., т. 3, М., 1969, с. 5–25. *С. С. Бердоносов.*

ИЗОМОРФИЗМ (от *изо*... и греч. morphē – форма, вид), способность атомов, ионов или молекул замещать друг друга в кристаллич. структурах. В результате И. образуются твердые р-ры замещения. В-ва, к-рым присущ И., наз. изоморфными. Изоморфные в-ва могут кристаллизоваться совместно, давая смешанные кристаллы – изоморфные смеси. Эти смеси образуются лишь тогда, когда замещающие друг друга частицы (атомы, ионы, молекулы) близки по своим эффективиым размерам. Согласно правилу Гольдшмидта, образование изоморфных смесей с широким диапазоном концентраций возможно при тождестве знака заряда и близкой поляризуемости замещающих друг друга атомов (или ионов), если их ионные радиусы различаются не более чем на 15%.

Если два в-ва дают изоморфные смеси любых концентраций (непрерывный ряд твердых р-ров), И. наз. совершенным. В противном случае говорят о несовершенном (ограниченном) И. Совершенный И. характерен только для изоструктурных в-в, имеющих сходное пространств. расположение атомов или ионов и поэтому сходные по внеш. форме кристаллы. Для ограниченного И. условие изоструктурности необязательно. Пример совершенного И. – кристаллы квасцов $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, в к-рых ионы K^+ м. б. частично или полностью замещены ионами Rb^+ или NH_4^+, а ионы Al^{3+} ионами Cr^{3+} или Fe^{3+}. Пример несовершенного И. для изоструктурных в-в, образующих смешанные кристаллы в огранич. пределах, Mg_2SiO_4 и Ca_2SiO_4, для нензоструктурных – минерал сфалерит ZnS, в к-ром до 20% атомов Zn м. б. замещены атомами Fe, причем ZnS и FeS имеют разл. кристаллич. структуры.

Если замещающие друг друга атомы имеют одинаковую степень окисления, такой И. наз. изовалентным (напр., KH_2PO_4–KH_2AsO_4), если разную – гетеровалентным. Так, при образовании смешанных кристаллов $FeCO_3$–$ScBO_3$ происходит замещение Fe^{2+} на Sc^{3+} и одновременно – C^{4+} на B^{3+}, в результате чего формальные валентности оказываются скомпенсированными. Гетеровалентный И., при к-ром Si^{4+} замещается на Al^{3+} и в то же время однозарядный катион (напр., Na^+) замещается иа двухзарядный (напр., Ca^{2+}), характерен для алюмосиликатов

(напр., непрерыаный ряд твердых р-ров $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$). Гетеровалентный И. может осуществляться как без изменения числа атомов в элементарной ячейке, так и с изменением, т. е. как с заполнением пространства кристаллич. структуры, так и с вычитанием. Пример И. с заполнением пространства – смешанные кристаллы CaF_2–YF_3. Структуру CaF_2 можно описать как простую кубич. кладку ионов F^-, где ионы Ca^{2+} занимают половину кубич. пустот (см. *Плотная упаковка*). По мере растворения YF_3 в CaF_2 ионы Ca^{2+} замещаются ионами Y^{3+}, а избыточные ионы F^- внедряются в своб. кубич. пустоты. При образовании твердых р-ров изоморфных орг. в-в происходит замена молекулы на молекулу, при этом осн. роль играет геом. форма молекул.

Наряду с И., при к-ром замещаются атомы, ионы или модекулы, возможен «аномальный» (блочный) И., когда замещаются цепи, слои или объемные блоки. Напр., смешанослойные кристаллы встречаются среди слоистых силикатов.

Изоморфные замещения имеют статистич. характер и приводят к образованию частично неупорядоченной структуры, поэтому смешанные кристаллы часто рассматривают как дефектные системы (с точечными, одномерными, двухмерными или объемными дефектами). Развивается энергетич. концепция И., к-рая позволяет в сравнительно простых случаях на основе расчета энергии атомизации изоморфных смесей предсказать пределы изоморфных замещений в зависимости от т-ры.

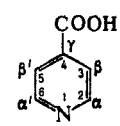
И. широко распространен в природе. Б. ч. минералов представляет собой изоморфные смеси сложного переменного состава. С И. связано геохим. поведение редких и рассеянных элементов, их распространение в горных породах и рудах, где они содержатся в виде изоморфных примесей. Изоморфное замещение определяет мн. полезные св-ва искусств. материалов совр. техники – полупроводников, ферромагнетиков, пьезо- и сегнетоэлектриков, люминофоров, лазерных материалов и др. (см., напр., *Гранаты синтетические*).

Термин «И.» предложен Э. Мичерлихом в 1819.

Лит.: Фраик-Каменецкий В. А., Природа структурных примесей и включений в минералах, Л., 1964; Макаров Е. С., Изоморфизм атомов в кристаллах, М., 1973; Урусов В. С., Энергетическая кристаллохимия, М., 1975.

П. М. Зоркий.

ИЗОНИКОТИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ (4-пиридинкарбоновая к-та, γ-пиридинкарбоновая к-та), мол. м. 123,11; бесцв. кристаллы; т. пл. 323–5 °С (с разл.) в запаянном капилляре, т. кип. 260 °С/15 мм рт. ст. (с возг.); раств. в холодной (1 : 100) и кипящей (1 : 50) воде, не раств. в диэтиловом эфире, этаноле, ацетоне; pK_a при 25 °С в воде 1,70 (присоединение протона) и 4,89 (отщепление протона).



Образует плохо р-римую в горячей воде медную соль. При взаимод. с алкилгалогенидами в щелочной среде образует бетаины. По карбоксильной группе И. к. дает ангидрид, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды и т. п. Аналогично др. производным пиридина легко вступает в р-ции нуклеоф. замещения.

В пром-сти И. к. получают окислением с помощью HNO_3 метилольных производных γ-пиколиновой фракции кам.-уг. смолы, содержащей γ-пиколин. Лаб. методы синтеза: 1) декарбоксилирование пиридиндикарбоновых и пиридинтрикарбоновых к-т; 2) восстановление 2,6-дигалогенизоникотиновых к-т, получаемых из лимонной к-ты через 2,6-дигидроксиизоникотиновую к-ту. Для определения И. к. используют методы алкалиметрич. водного титрования или осаждения медной соли И. к. с иодометрич. определением избытка осаждающего реагента.

И. к. – промежут. продукт в синтезе ряда противотуберкулезных препаратов группы гидразида изоникотиновой к-ты (изониазид, фтивазид, метазид и др.), антидепрессантов – ингибиторов моноаминооксидазы типа ниаламида, хинуклидиновых лек. ср-в (фенкарол, оксилидин, ацеклидин и др.).

Лит.: Рубцов В. М., Михлина Е. Е., Фурштатова В. Я., «Ж. прикл. химии», 1956, т. 29, № 6, с. 946–48; Яхонтов Л. Н., Глушков Р. Г., Синтетические лекарственные средства, М., 1983

Л. Н. Яхонтов.

ИЗОНИТРИ́ЛЫ (изоцианиды, карбиламины), соед. общей ф-лы RNC, орг. производные синильной к-ты, отвечающие ее изомерной форме H—N≡C. И. – жидкие или твердые в-ва (см. табл.), легко раств. в спирте, эфире, но не раств. в воде (кроме низших алифатич. И.).

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ИЗОНИТРИЛОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4
Метилизоцианид CH_3NC	–45	59,6	0,746 (20 °С)
Этилизоцианид C_2H_5NC	–66	78,1	0,740 (20 °С)
Изопропилизоцианид C_3H_7NC	-	87,0	0,760 (0 °С)
Изобутилизоцианид C_4H_9NC	–60	116,0	0,787 (4 °С)
Фенилизоцианид C_6H_5NC	—	166 (с разл.)	0,978 (15 °С)
1,3-Диизоцианобензол 1,3-$(CN)_2C_6H_4$	106–107	—	—

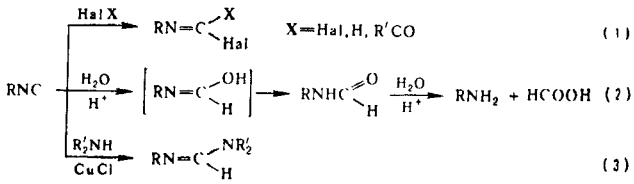
И. можно представить как нуклеоф. карбены с частичным отрицат. зарядом на атоме углерода:

$$R—\ddot{N}=C: \leftrightarrow R—\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}:$$

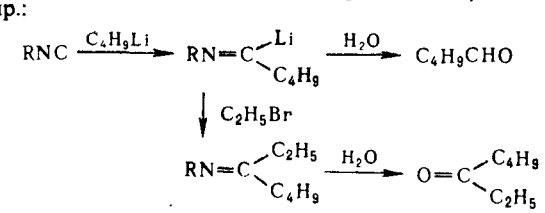
I

Линейность молекул И. (угол CNC ~ 180°) и близкие значения длин связей CN в нитрилах и изонитрилах (0,116 и 0,117 нм соотв.) подтверждают предпочтительность диполярной структуры I. ИК спектры И. имеют характеристич. полосы 2185–2100 $см^{-1}$.

И. легко присоединяют электрофилы (ур-ние 1); р-ции с нуклеофилами обычно затруднены (что подтверждается устойчивостью И. в присут. оснований), но облегчаются при катализе к-тами (2) или соед. переходных металлов (3):

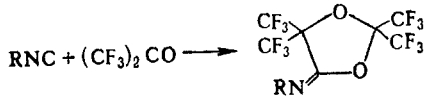


В р-ции с металлоорг. соед. И., не содержащие α-атомов H, образуют металлоальдимины, к-рые используются как эквиваленты ацил-аниона («замаскированный» ацил-анион), напр.:



И., содержащие атом H в α-положении, проявляют св-ва CH-кислот, образуя под действием сильных оснований α-изоцианокарбанионы R′R″ĊNC, к-рые широко используются как интермедиаты в синтезе аминокислот, гетероциклич. соед. и др.

Для И. характерио циклоприсоединение к кратным связям, 1,3-диполям и гетеродиенам (обычно электрофильным), приводящее к гетероциклич. соед., напр.:



Гидрированием И. получают вторичные амины $RNHCH_3$, окислением – изоцианаты $RN{=}C{=}O$, термич. изомеризацией (200–250 °С) – нитрилы $RC{\equiv}N$; И. образуют *изонитрильные комплексы переходных металлов*, вступают в многокомпонентные р-ции (см. *Пассерини реакция, Уги реакция*).

Получают И. дегидратацией N-монозамещенных формамидов (4), алкилированием цианидов тяжелых металлов (5), взаимод. первичных аминов с дихлоркарбеном (6), отщеплением кислорода или серы от изоцианатов или изотиоцианатов соотв. (7):

$$RNHCHO \xrightarrow{ArSO_2Cl} RN{=}CHOSO_2Ar \xrightarrow{C_5H_5N} RNC \quad (4)$$

$$RI \xrightarrow{AgCN} RNC\cdot AgI \xrightarrow{KCN} RNC \quad (5)$$

$$RNH_2 \xrightarrow[-2HCl]{:CCl_2} RNC \quad (6)$$

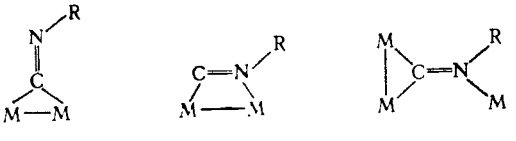
$$RN{=}C{=}S \xrightarrow{(C_2H_5)_3P} RNC \quad (7)$$

И.– важные промежут. продукты в орг. синтезе, широко применяются для получения разл. гетероциклич. соед., пептидов и др.; их используют для качеств. определения первичных аминов.

И. токсичны и обладают отвратительным запахом, обнаруживаемым в ничтожных концентрациях. Открыты А. Гофманом в 1864.

Лит.: Гамбарян Н. П., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1967, т. 12, № 1, с. 65–76; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 647–727. *Е. М. Рохлин.*

ИЗОНИТРИ́ЛЬНЫЕ КО́МПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТА́ЛЛОВ (изоцианидные комплексы переходных металлов), комплексные соед., в к-рых центр. атом – переходный металл, лиганды – молекулы изонитрила (изоцианида) RNC. Связь металл – изонитрил м. б. представлена с помощью резонансных структур: $M{-}C{\equiv}\overset{+}{N}R \leftrightarrow M{=}C{=}NR$. Изонитрил как лиганд – σ-донор средней силы и сильный π-акцептор. По св-вам изонитрильные комплексы (И. к.) сходны с *карбонилами металлов*. Подобно CO изонитрил стабилизирует металл в низших степенях окисления, образует мостики между атомами металла. В И. к. связь M—C значительно короче простой, напр., в $[Co(CNCH_3)_5]ClO_4$ ее длина равна 0,187 нм (длина простой связи 0,215 нм). Терминальный изонитрильный лиганд, как правило, линеен, мостиковый – изогнут. Молекула изонитрила может связывать 2, 3 и даже 5 атомов металла, при этом возможны разл. типы координации, напр.:

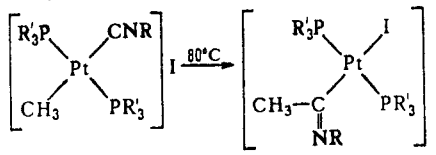


При нагр. гомолигаидные И. к. диссоциируют с выделением изонитрила: $[M(CNR)_4]Cl \rightarrow [M(CNR)_2Cl] + 2RNC$, где M = Ag, Au, Cu, а также деалкилируются, напр.:

$$[Fe(CNR)_6]Br_2 \rightarrow [Fe(CNR)_4(CN)_2] + 2RBr,$$

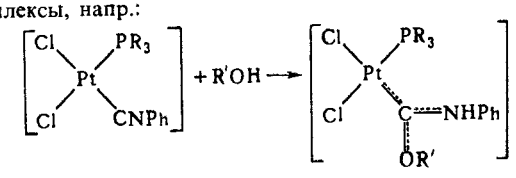
где R = Alk, CH_2Ph. Изонитрил вытесняется из И. к. фосфинами, фосфитами, арсинами и др. Связь M—CNR расщепляется при действии KCN с выделением RNC.

Координация с металлом повышает устойчивость изонитрила к гидролизу, окислению и др. Напр., бензилизонитрильные комплексы $[Fe(CNR)_4(CN)_2]$, $[Fe(CNR)_6]SO_4$, где $R = CH_2Ph$, нитруются, сульфируются, бромируются в *пара*-положение бензольного кольца. Изонитрил в гетеролигандных И. к. внедряется по σ-связи M—C, а также по связям M—H, M—O, M—S, M—Hal, M—N, напр.:



При этом могут образовываться продукты внедрения неск. молекул изонитрила.

И. к. Pt(II), Pd(II), Fe(II), Au(I) и др. присоединяют нуклеофилы по кратной связи C=N. При р-ции со спиртами, аминами, гидразинами, NH_2OH образуются карбеновые комплексы, напр.:



С аионами OH^-, SH^-, NHR^- дают соотв. карбамоильные, тиокарбамоильные и амидиновые комплексы, напр.:

$$[Pt(PPh_3)_2(CNR)_2]^{2+} + XH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow [Pt(PPh_3)_2(CNR)\{C(X)NHR\}]^+$$
$$X = O, S, NR'$$

Изонитрильный лиганд в богатых электронами комплексах способен протонироваться и алкилироваться по атому N.

Осн. методы синтеза И. к.: 1) алкилирование циаиидов металлов, напр.:

$$Ag_2[Pt(CN)_4] \xrightarrow{RI} [Pt(CNR)_2(CN)_2]$$

2) присоединение изоиитрилов к соед. переходных металлов; так получают $[Cu(CNR)_n(CN)]$, где $n = 2,3$, $[C_6H_5C{\equiv}{\equiv}CAuCNR]$, $[Ni(CNR)_4](ClO_4)_2$ и др.;
3) замещение разл. лигандов – CO, аминов, фосфинов, орг. лигандов π-типа – на изонитрил, напр.:

$$Cr(\eta\text{-}C_{10}H_8)_2 \xrightarrow{RNC} [Cr(CNR)_6] + 2C_{10}H_8$$

При использовании карбонилов металлов образуются продукты неполного замещения, напр. $[M(CO)_{6-n}(CNR)_n]$, где M = Cr, Mo, W, $n = 1-3$, в присут. катализаторов ($CoCl_2$, Pd/C) – гомолигандные И. к. Замещением 1,5-циклооктадиена в соед. $M(C_8H_{12})$ получены кластеры $Ni_4(CNR)_n$ ($n = 6,7$), $Pt_3(CNR)_6$, $Pt_7(CNR)_{12}$;
4) р-ции И. к., напр.:

$$[Cr(CNR)_6]^{n+} \xrightarrow{Ag[PF_6]} [Cr(CNR)_6](PF_6)_n, \text{ где } n = 1, 2$$

$$[Fe(CNR)_5] \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CNR)_9$$

И. к. используют в орг. синтезе, иапр., для получения RNC алкилированиием цианидов переходных металлов с послед. расщеплением И. к. при действии KCN.

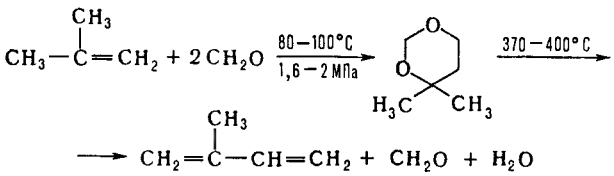
Лит.: Юрьева Л. П., в кн.: Методы элементоорганической химии. Типы металлоорганических соединений переходных металлов, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, кн. 1, М., 1975, с. 162–216; Singleton E., Oosthuizen H. E., «Advances in Organometalic Chemistry», 1983, v. 22, p. 209–310. *Л. П. Юрьева.*

ИЗОПРЕ́Н (2-метил-1,3-бутадиен) $CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$, мол. м. 68,11; бесцв. жидкость с характерным запахом; т. пл. –145,95°С, т. кип. 34,067 °С; d_4^{20} 0,68095; n_D^{20} 1,4219; C_p^0 154 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –49,40 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 4,83

кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 26,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −3186,58 кДж/моль; S^0_{298} 315,64 Дж/(моль·К); η 0,216 мПа·с (20 °С); γ 18,22 мН/м (20 °С); $p_{крит}$ 3,85 МПа, $t_{крит}$ 211 °С, $d_{крит}$ 0,247 г/см^3; давление пара (в МПа): 0,0015 (−50 °С), 0,0263 (0 °С), 0,0605 (20 °С) и 0,5999 (100 °С). Хорошо раств. в орг. р-рителях, не раств. в воде. Образует азеотропные смеси с метанолом (94,8% по массе И.; т. кип. 29,57 °С), этанолом (97%; 32,65 °С), ацетоном (80%; 30,5 °С), изопентаном (8%; 27,7 °С).

По хим. св-вам И.- типичный представитель *диеновых углеводородов*. В пром-сти его получают тремя способами.

1. Из изобутилена и формальдегида:



На первой стадии образуется диметилдиоксан. Р-цию проводят в трубчатых реакторах, в к-рые противотоком подают фракцию углеводородов C_4 с содержанием изобутилена 40–50% и формалин, содержащий не менее 35% формальдегида; кат.- 1–2%-ная H_2SO_4. Выход продукта 74–80% по формальдегиду. На второй стадии диметилдиоксан, разбавленный перегретым паром, разлагают в адиабатич. реакторах в присут. кальцийфосфатного кат.; И. выделяют ректификацией. Выход 43–46%.

2. Дегидрированием изопентана. На первой стадии в кипящем слое алюмохромового кат. при 530–610 °С образуются изоамилены; выход 28–33%. На второй стадии изоамилены, разбавленные перегретым водяным паром, дегидрируют в стационарном слое хромкальцийникельфосфатного кат. при 550–650 °С; выход 32–34%. И. и изоамилены после первой стадии выделяют экстрактивной ректификацией с ДМФА или др. экстрагентами.

3. Из фракции C_5 пиролиза жидких нефтепродуктов (содержит 15–20% И.), получаемой при произ-ве этилена. И. выделяют двухступенчатой экстрактивной ректификацией с ацетонитрилом, ДМФА или др. Выход по этилену 2–5%. Этим способом (он наиб. экономичен) за рубежом производят более 70% И.

В лаборатории чистый И. может быть получен разложением β-метилпирролидина.

Хим. методы идентификации И. основаны на определении продуктов его взаимод. с малеиновым ангидридом (т. пл. 63–64 °С), роданом (т. пл. 76–77 °С) или др. соединениями.

Применяют И. для синтеза изопреновых каучуков (> 95%), бутилкаучука, изопрен-стирольных термоэластопластов, *транс*-полиизопрена, в произ-ве душистых и лек. ср-в.

И. легко воспламеняется, взрывоопасен, КПВ 1,7–11,5%, т. всп. −48 °С, т. самовоспл. 220 °С, температурные пределы взрываемости от −17 до −49 °С. В высоких концентрациях вредно действует на нервную систему, угнетает кроветворение, в малых - раздражает слизистые глаз и дыхат. путей. ПДК в воздухе 0,04 мг/л, в воде водоемов 0,005 мг/л.

И. хранят в присут. ингибиторов - 4-*трет*-бутилпирокатехина, гидрохинона, древесносмольного антиоксиданта. Транспортируют его в стальных цистернах.

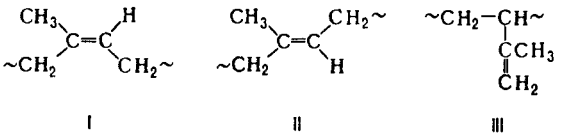
Мировые мощности по произ-ву И. более 1 млн. т/год.

Лит.: Вацулик П., Химия мономеров, пер. с чеш., т 1, М., 1960; Огороднников С. К., Идлис Г. С., Производство изопрена, Л., 1973; Соболев В. М., Бородина И. В., Промышленные синтетические каучуки, М., 1977; Кирпичников П. А., Берсенев В. В., Попова Л. М., Альбом технологических схем осиовных производств промышленности синтетического каучука, 2 изд., Л., 1986; Башкатов Т. В., Жигалин Я. Л., Технология синтетических каучуков, 2 изд., Л., 1987

Ф. Е. Куперман.

ИЗОПРЕ́НОВЫЕ КАУЧУКИ́ СИНТЕТИ́ЧЕСКИЕ (полиизопрены, ПИ, СКИ-3, америпол, европрен, карифлекс, каром, курапрен, натсин, нипол), полимеры изопрена. Наиб. практич. ценность представляют стереорегулярные изопреновые каучуки (И. к.) - аналоги *каучука натурального*, синтезируемые полимеризацией изопрена в р-ре в присут. катализаторов Циглера - Натты (комплексов соед. Ti с алюминийорг. соед.), а также лития или литийалкилов.

Структура и свойства каучуков. Звенья изопрена в макромолекуле И. к. могут иметь конфигурации 1,4-*цис* (I), 1,4-*транс* (II), и 3,4 (III):



I II III

Соотношение этих звеньев определяется природой катализатора и составляет: 93% 1,4-*цис*, 1–2% 1,4-*транс* и 5–6% 3,4 (кат.- литий или литийалкилы); 95–98% 1,4-*цис*, 1–4% 1,4-*транс*, 1–2% 3,4 (кат.- комплексы на основе Ti). Описаны катализаторы на основе лантаноидов, в присут. к-рых получают И. к., содержащие 96–99% звеньев 1,4-*цис* и 1–4% звеньев 3,4.

Среднемассовая мол. масса $\bar{M}_w$ каучуков, полученных на литиевых кат., может превышать $2\cdot10^6$, индекс полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leqslant 1{,}5$ ($\bar{M}_n$ - среднечисловая мол. масса). Средневязкостная мол. масса $\bar{M}_\eta$ каучуков, синтезированных на комплексных катализаторах, составляет $(0{,}5–1{,}0)\cdot10^6$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 4-10$. И. к., получаемые на литиевых кат., отличаются высокой линейностью макромолекул, на комплексных - более разветвленным строением и часто содержанием значит. кол-ва (до 20%) гель-фракции (сшитого продукта).

И. к. раств. в углеводородах, их галогенопроизводных, CS_2. Плотн. всех типов И. к. составляет 0,91–0,92 г/см^3; т. стекл. от −68 до −71 °С (комплексный кат.) и от −65 до −68 °С (литиевый кат.); плотн. энергии когезии 262–289 МДж/м^3.

При комнатной т-ре И. к. аморфны. Они кристаллизуются при охлаждении (ниже 0 °С) или растяжении. Равновесная т-ра плавления кристаллов (28–40 °С) возрастает с повышением регулярности цепи; т-ра макс. скорости кристаллизации от −25 до −26 °С.

Двойные связи в макромолекулах И. к. исчерпывающе гидрируются действием на их р-ры в диглиме *п*-толуолсульфонилгидразида. Хлорированием И. к. получают продукт с содержанием до 65% хлора, р-римый в бензоле, толуоле, хлороформе и метилэтилкетоне. При бромировании р-ров И. к. в хлороформе (от 0 до −40 °С) образуются дибромиды состава $[C_5H_8Br_2]_n$. И. к. в виде р-ров в хлороформе легко присоединяют HCl; процесс может сопровождаться циклизацией. И. к. циклизуются также при нагр. в присут. *п*-толуолсульфокислоты, P_2O_5 или в условиях р-ции Фриделя Крафтса; образующиеся продукты растворимы. Под влиянием Se, SO_2 или сульфолена при нагр. происходит *цис-транс*-изомеризация двойных связей И. к. до равновесной концентрации звеньев 1,4-*цис*, равной 45%. Аналогичный процесс вызывается компонентами комплексного кат. или УФ облучением. Изомеризация может сопровождаться циклизацией и сшиванием. В присут. инициаторов (бензоилпероксида, азо-*бис*-изобутиронитрила) или при нагр. до 200–220 °С И. к. реагируют с малеиновым ангидридом; р-ция часто сопровождается гелеобразованием.

И. к. склонны к окислит. деструкции. Поэтому в процессе синтеза их стабилизируют антиоксидантами (1–2 мас. ч.; здесь и далее - в расчете на 100 мас. ч. каучука): окрашивающими (напр., 1,4-дифенил-*п*-фенилендиамином или его смесью с N-фенил-β-нафтиламином) или неокрашивающими (напр., 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолом).

Получение каучуков. Для синтеза И. к. применяют изопрен, содержащий не менее 99% по массе осн. в-ва; кол-во примесей (простых эфиров, карбонильных, ацетиленовых, серосодержащих соед., воды и особенно циклопентадиена) строго регламентировано. Р-рителями обычно служат алифатич. углеводороды (изопентан, гексан, бензины). Исход-

ная концентрация изопрена в р-ре 10–15% по массе. Полимеризацию осуществляют непрерывным способом в батарее последовательно соединенных реакторов емкостью 16–20 м^3, снабженных скребковыми мешалками и рубашкой, через к-рую циркулирует хладагент (энтальпия полимеризации 1050 кДж/кг). Продолжительность процесса при 20–25 °С обычно составляет 2–6 ч, конверсия изопрена может достигать 95%.

Заключительные операции технол. процесса: 1) дезактивация кат. (спиртами или др. соед. с подвижным атомом водорода; остатки отмывают водой в колоннах противоточного типа); 2) введение антиоксиданта; 3) выделение полимера из р-ра методом водной дегазации (отгонкой р-рителя и незаполимеризовавшегося мономера с острым паром; для предотвращения слипания образующейся крошки каучука вводят ПАВ); 4) отделение крошки от воды; сушка каучука, брикетирование его и упаковка. Выделение И. к., получаемых в присут. литиевых кат., можно осуществлять «безводным» способом с использованием, напр., герметичных вальцов.

В р-р каучука м. б. введены нафтеновое масло и водная или углеводородная дисперсия техн. углерода (сажи). Такие масло- и саженаполненные каучуки обладают улучшенными технол. св-вами (см. *Наполненные каучуки*).

Технологические характеристики каучуков. Резиновые смеси. Пластичность И. к. с содержанием звеньев 1,4-*цис* до 98% составляет 0,30–0,48, вязкость по Муни (100 °С) – 60–90, маслоиаполненных – 40–45.

Перерабатывают И. к. (часто в смеси с НК, бутадиен-стирольным и бутадиеновым каучуками) на обычном оборудовании резиновых заводов – вальцах, смесителях, каландрах (в отличие от НК предварит. пластикация И. к. не требуется). В смеси вводят также феноло-формальд. и др. смолы. Резиновые смеси на основе И. к. хорошо каландруются, шприцуются и формуются. По когезионной прочности и клейкости они уступают смесям на основе НК. К последним по когезионной прочности приближаются резиновые смеси из И. к., модифицированного на стадии синтеза

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ* ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА КОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Характеристика	Неаполиеиные	Содержащие 50 мас. ч. активиого техи. углерода
Напряжение при удлинении 300%, МПа	1,0 1,6	11 13
$\sigma_{раст}$, МПа	29 32	25–30
Удлииение, %		
относительиое	750 850	520 570
остаточное	8 12	24 30
Сопротивление раздиру, кН/м		100 130
Эластичность по отскоку, %	66–69	37 39

* Вулканизация 30 40 мин при 134°С.

n-нитрозодифениламином. Изделия из И. к. вулканизуют, как правило, прн т-рах не выше 150 °С. Осн. агент вулканизации сера (1–3 мас. ч.); реже применяют тетраметилтиурамдисульфид или орг. пероксиды. Ускорителями серной вулканизации служат ди(2-бензотиазолил)дисульфид, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (сульфенамид Ц) и др.

В качестве наполнителей резиновых смесей используют гл. обр. активный техн. углерод (обычно 25–50 мас. ч.), а также мел, каолин, активный SiO_2 и др.

Наиб. эффективные пластификаторы – минер. масла с высоким содержанием ароматич. и нафтеновых углеводородов, каннфоль, кумароно-инденовые смолы.

Свойства вулканизатов. По большинству мех. св-в вулканизаты И. к. (см. табл.) не уступают резинам из НК (обладают лишь пониженными напряжением при удлиненни 300% и сопротивлением раздиру).

Резины из И. к. стойки к действию воды, этанола и ацетона, нестойки в конц. к-тах, щелочах, углеводородах и минер. маслах.

Электрич. характеристики резин: ρ 3,4 Том·м, ε 3,8, tg δ 0,011.

Применеиие каучуков. И. к. – типичные каучуки общего назиачения, примеияемые вместо НК гл. обр. в произ-ве шин (часто в комбинации с др. каучуками), а также разл. РТИ (конвейерные ленты, рукава и др.), резиновой обуви, оболочек кабелей и т. д.

Мировые мощности по произ-ву И. к. достигли 1,3 млн. т/год.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 821–27; Стереорегулярные каучуки, пер. с англ., ч. 1–2, М., 1981; Коган Л. М., Кроль В. А., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1981, т. 26, № 3, с. 272 80; Кормер В. А., Васильев В. А., в кн.: Синтетический каучук, под ред. И. В. Гармоиова, 2 изд., Л., 1983, с. 154–80; Эстрин А. С., Когаи Л. М., Кроль В. А., там же, с. 180–193; Brydson J. A., Rubber chemistry, L., 1978. См. также лит. при ст. *Изопрен.*

Б. Д. Бабицкий.

ИЗОПРЕНО́ИДЫ, обширная группа прир. соед. с регулярным строением углеродного скелета (открытой или изоциклич. структуры), содержащего изопентановые звеиья

С—С—С—С (насыщенные и иенасыщенные), связанные за редким исключением (т. иаз. иерегулярные И.) в строго определенном порядке («голова к хвосту») – т. наз. изопреновое правило Ружички. И. подразделяют на *терпены* и их производные, *смоляные кислоты*, *стероиды* и полиизопреноиды (см., напр., *Каучук натуральный*). И. образуются в живых организмах из уксусной к-ты через промежут. мевалоновую к-ту $HOOCCH_2C(CH_3)(OH)CH_2CH_2OH$.

К И. относятся каротиноиды, напр. витамии A_1, нек-рые аттрактанты, феромоны, ювенильные гормоны, каучук, гуттаперча.

Лит.: Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А., Начала органической химии, 2 изд., т. 2, М., 1974; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 22, N. Y., 1983, p. 709.

Л. А Яновская.

ИЗОПРОПАНОЛАМИ́НЫ [моио-, ди- и три(2-гидроксипропил)амины], бесцв. жидкости или кристаллы (см. табл.); хорошо раств. в воде и этаноле, плохо – в гептане.

Сочетают св-ва *аминов* и *спиртов*. Труднее дегидратируются и этерифицируются, чем спирты; более слабые основания, чем аммиак. С ангидридами и галогенангидридами к-т моно- и диизопропаноламины образуют амиды, к-рые частично перегруппировываются в эфиры при нагревании. В присут. щелочей присоединяют формальдегид, напр.:

$$[CH_3CH(OH)CH_2]_2NH + HCHO \rightarrow [CH_3CH(OH)CH_2]_2NCH_2OH$$

СВОЙСТВА ИЗОПРОПАНОЛАМИНОВ

Показатель	Моноизопропаноламии $CH_3CH(OH)CH_2NH_2$	Диизопропаиоламин $[CH_3CH(OH)CH_2]_2NH$	Трнзопропаноламин $[CH_3CH(OH)CH_2]_3N$
Мол. м.	75,12	133,21	191,30
Т. пл., °С	1,4	42	45
Т. кип., °С	159,9	248,7	300
d_4^{20}	0,9615	0,9890	0,9996
n_D^{20}	1,4478		
η, мПа·с	23(25 °С)	870(30 °С)	138(60 °С)
Давление пара, Па		0,02 (42 °С)	0,01 (20 °С)
Т. всп., °С	76,6	126	160
Т. самовоспл., °С	335	290	275
ПДК, мг/м^3	2	2	2

С цианидами щелочных металлов и карбонильными соед. образуют замещенные аминоацетонитрилы:

$$CH_3CH(OH)CH_2NH_2 \cdot HCl + RCHO + KCN \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2NHCHCN + KCl + H_2O$$

С алкилгалогенидами дают N-алкилпроизводные (триизопропаноламин – четвертичные аммониевые соли):

$$[CH_3CH(OH)CH_2]_2NH + RCl \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_3CH(OH)CH_2]_2NR + HCl$$

Аралкилгалогениды образуют с моноизопропаноламином дизамещенные продукты, напр.:

$$CH_3CH(OH)CH_2NH_2 + 2PhCH_2Cl \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH(OH)CH_2N(CH_2Ph)_2 \cdot HCl + 2HCl$$

Моноизопропаноламин в водном р-ре под действием ионизирующего излучения подвергается гомолитич. дезаминированию, причем состав продуктов зависит от pH среды:

$$CH_3CH(OH)CH_2NH_2 \rightarrow NH_3 + CH_3CH_2CHO +$$
$$+ CH_3CHO + CH_3C(O)CH_3$$

С дикарбоновыми к-тами И. образуют полиамидоэфиры, напр.:

$$HO_2C-R-CO_2H + H_2NCH_2(OH)CHCH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2CHO}-)_n$$

Моно- и диизопропаноламины реагируют с акрилонитрилом, напр.:

$$[CH_3CH(OH)CH_2]_2NH + CH_2{=}CHCN \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_3CH(OH)CH_2]_2NCH_2CH_2CN$$

В пром-сти И. получают одностадийным присоединением NH_3 к пропиленоксиду. Соотношение различных И. в реакц. смеси зависит от соотношения реагентов в исходной смеси: большой избыток NH_3 приводит к селективному образованию моноизопропаноламина, избыток пропиленоксида способствует увеличению выхода ди- и триизопропаноламинов. Р-ция экзотермична; ее обычно проводят при 90–200 °С, давлении 5,0–15,0 МПа в присут. небольшого кол-ва воды (2–5% от исходного кол-ва NH_3). Выход И. св. 95%. Разделение И. осуществляют ректификацией на неск. колоннах. И. получают также замещением галогена в галогеигидринах действием NH_3, восстановлением нитропроизводных спиртов, а также восстановлением соответствующих эфиров аминокислот действием Na в спирте или $LiAlH_4$.

Определяют И. методами потенциометрич. титрования или ГЖХ. Для разделения и идентификации И. и их солей применяют метод тонкослойной хроматографии. И.– ингибиторы коррозии, эмульгаторы, их используют как поглотители кислых газов (H_2S, CO_2, CO и др.) из пром. газовых смесей, для разбавления масел и водных красителей, для получения детергентов, высококачеств. мыла, антистатиков и др.

И. обладают малой токсичностью, к-рая уменьшается с увеличением числа алкильных групп. Нагретые пары раздражают дыхат. пути и глаза. Моноизопропаноламин раздражает кожу.

Лит. Петряев Е. П., Павлов А. В., Шадыро О. И., «Ж. орган. химии», 1984, т. 20, № 1, с. 29–33; Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 1, N. Y., 1978, p. 944–67; «Hydrocarbon Processing», 1979, v. 58, № 4, p. 105.

Т. П. Смаева.

ИЗОПРОПИЛБЕНЗО́Л (кумол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$, мол. м. 120,20; бесцв. жидкость с запахом бензола; т. пл. −96 °С, т. кип. 152,4 °С, 38,2 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8618; n_D^{20} 1,4915; давление пара (в кПа): 1 (33,22 °С), 20 (99,08 °С), 80 (143,5 °С); η 0,791 мПа·с (20 °С), 0,612 мПа·с (40 °С); γ 28,2 мН/м (20 °С); $t_{крит}$ 351,4 °С, $p_{крит}$ 3220 кПа; C_p^0 197 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{исп}$ 367 кДж/кг (25 °С), $\Delta H^0_{обр}$ −41,3 кДж/моль (25 °С); смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, ацетоном, бензолом, хлороформом; р-римость в воде менее 0,01% (20 °С).

И.– типичное ароматич. соед. (легко алкилируется, хлорируется, сульфируется, нитруется в ядро).

В пром-сти И. получают каталитич. алкилированием бензола пропиленом; р-ция осложняется последоват. введением алкильных радикалов в образовавшийся И. вплоть до получения гексаизопропилбензола. В способе произ-ва И., осуществленном в СССР, катализатором алкилирования служит хлоралюминиевый каталитич. комплекс ($AlCl_3$ с HCl и алкилароматич. углеводородом). Процесс осуществляют при 100–130 °С (давление определяется т-рой), мольное соотношение бензол : пропилен (с учетом возвращаемых в р-цию полиалкилбензолов) составляет 3 : 3,5. Полученный И. отмывают от катализатора последовательно 17–25%-ным р-ром $AlCl_3$, 3–5%-ным р-ром NaOH и водой, подвергают ректификации. Расход бензола и пропилена на произ-во 1 т И. составляет 0,692 и 0,372 т соотв., $AlCl_3$ – 5,5 кг.

Недостаток метода – необходимость использования коррозионностойкого оборудования.

Все большее пром. использование находит гомофазное алкилирование в присут. р-римых кол-в хлоралюминиевого каталитич. комплекса. В этом методе упрощается технол. схема процесса, возрастает скорость р-ции, уменьшается коррозионная активность реакц. среды и снижается выход побочных продуктов.

За рубежом для произ-ва И. используют фосфорнокислотные катализаторы на твердом носителе – глине, кизельгуре, силикагеле или алюмосиликате. Процесс осуществляют при т-ре ок. 200 °С и давлении 2,8–4,2 МПа. Чтобы предотвратить дезактивацию катализатора, в реакц. зону вводят воду (0,06–0,08% по массе от массы сырья). С целью сокращения образования полиалкилбензолов процесс ведут при мольном соотношении бензол : пропилен, равном 10 : 1. Выход И. 96–97% в расчете на бензол и 91–92% в расчете на пропилен.

Применяют И. для произ-ва гл. обр. фенола и ацетона (через кумилгидропероксид) и α-метилстирола, а также как добавку к авиац. бензинам, повышающую октановое число.

Т. всп. 38 °С, КПВ 0,88–6,5%. При ингаляции вызывает острые и хронич. поражения кроветворных органов (костного мозга, селезенки).

Лит.: Далин М. А., Лобкина В. В., в кн.: Справочник нефтехимика, т. 2, Л., 1978, с. 99–106; Лебедев Н. Н., в кн.: Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, 2 изд., М., 1975, с. 308–16; Далин М. А., Лобкина В. В., в сб.: Синтез и превращения алкилароматических соединений, Иркутск, 1979, с. 17–26; Kirk–Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 7, N. Y., 1979, p. 286–90.

М. А. Далин.

ИЗОПРОПИ́ЛОВЫЙ СПИРТ (2-пропанол, изопропанол) $(CH_3)_2CHOH$, мол. м. 60,09; бесцв. жидкость; т. пл. −89,5 °С, т. кип. 82,4 °С; d_4^{20} 0,7855; n_D^{20} 1,3776; давление пара (кПа): 1,33 (2,4 °С), 13,3 (39,5 °С), 53,2 (67,8 °С), 115,75 (90 °С); η 2,43 мПа·с (20 °С); γ $21,7 \cdot 10^{-3}$ Н/м (20 °С); $t_{крит}$ 234,9 °С, $p_{крит}$ 5,3 МПа; ε 18,3 (25 °С); C_p^0 [кДж/(кг·К)]: 2,36 (0 °С), 2,84 (30 °С), 3,10 (50 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 88,54 кДж/кг (−89,5 °С), $\Delta H^0_{исп}$ 672,0 кДж/кг (82,4 °С), $\Delta H^0_{сгор}$ – 33,47 кДж/кг; смешивается с водой и орг. р-рителями во всех соотношениях; образует с водой азеотропную смесь (т. кип. 80,2 °С; 87,7% И. с.).

И. с. обладает всеми св-вами вторичных одноатомных *спиртов* жирного ряда (образует простые и сложные эфиры, ОН-группу можно заменить на галоген и т. д.). При дегидрировании превращ. в ацетон. С ароматич. соединениями И. с. конденсируется в присут. H_2SO_4 с образованием производных, напр. изопропилбензола, изопропилтолуола.

В пром-сти И. с. получают гидратацией пропилена. Сернокислотную гидратацию осуществляют обычно 70–75%-ной H_2SO_4 при 70–80 °С и давлении 1,0–2,8 МПа. Сырьем может служить пропан-пропиленовая фракция с содержанием пропилена 30–90% (фракция пиролиза и крекинга нефти); однако наблюдается тенденция к использованию чистого пропилена, т. к. в этом случае процесс можно вести при невысоких давлениях, резко снижается образование побочных продуктов р-ции – полимеров и ацетона. На первой стадии процесса образуется сернокислотный экстракт, содержащий равновесную смесь И. с., изопропилсульфата $(CH_3)_2CHOSO_2OH$, H_2SO_4 и H_2O, на второй –

сернокислотный экстракт нагревается с водой и удаляется образующийся И. с.

Прямую гидратацию пропилена осуществляют в осн. в присут. твердого катализатора (в скобках указаны условия процессов): H_3PO_4 на носителе (240–260 °С; 2,5–6,5 МПа) или катионообменной смолы (130–160 °С; 8,0–10,0 МПа).

И. с. получают также окислением парафинов воздухом и др. способами.

Применяют И. с. для произ-ва ацетона, эфиров и др. орг. продуктов, как р-ритель в лакокрасочной, парфюмерно-косметич. и фармацевтич. пром-сти, как экстрагент масел, прир. смол, иатуральных латексов, антиобледенитель и антифриз.

Качеств. анализ И. с.– появление пурпурно-красной окраски при взаимод. с 1%-ным р-ром $K_2Cr_2O_7$ в присут. иитропруссида и NH_4Cl; количественный – по кол-ву ацетона, образующегося при окислении пробы хромовой смесью.

Т. самовоспл. 456 °С, ниж. КПВ 2,5%. Оказывает вредное влияние на центр. нервную систему, токсичнее этанола приблизительно в 2 раза.

Лит.: Полякова З. П., в кн.: Химическая промышленность за рубежом, в. 4, М., 1980, с. 54–68.

М. А. Далин.

ИЗОТАКТИ́ЧЕСКИЕ ПОЛИМЕ́РЫ, см. *Стереорегулярные полимеры.*

ИЗОТАХОФОРЕ́З, см. *Электромиграционные методы анализа.*

ИЗОТИАЗО́Л (1,2-тиазол), мол. м. 85,1; бесцв. жидкость с запахом пиридина; т. кип. 114 °С; d_4^{20} 1,1706; n_D^{20} 1,5320; слабое основание, pK_a –0,5; хорошо раств. в воде и орг. р-рителях. В сильных к-тах протонируется по атому N. Под действием оснований претерпевает обратимое депротонирование по положениям 3 и 5. Обладает ароматич. св-вами. Для И. характерно электроф. замещение у атома С-4, нуклеофильное – у атомов С-3 и С-5, металлирование под действием C_4H_9Li в положение 5. Галогензамещенные И. реагируют с нуклеофилами с образованием, напр., гидрокси-, алкокси-, цианопроизводных. Жесткие алкилирующие агенты, напр. борфторид триэтилоксония, алкилируют И. по атому азота. 3- и 4-Метилизотиазолы бромируются по радикальному механизму в боковую цепь. И. устойчив к действию окислителей и восстановителей (восстанавливается только в присут. катализатора). Под действием света изомеризуется в тиазол.

И. и его гомологи синтезируют: взаимод. олефинов с SO_2 и NH_3 над Al_2O_3 при 200 °С; окислит. циклизацией β-тиониминов в присут. P_2S_5. И. получают также взаимод. пропаргилового альдегида с Na_2SO_3 и NH_3. Ядро И. входит в состав ряда лек. препаратов, напр. сульфазонизола, изотиазолилпенициллина.

Лит.: Соколов С. Д., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 3, с. 533–62; Slack R., Wooldridge K. R. H., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, N. Y., 1965, v. 4, p. 107–120; Wooldridge K. R. H., там же, 1972, v. 14, p. 2–41.

Б. И. Горин.

ИЗОТИОЦИАНА́ТЫ, см. *Тиоционаты органические.*

ИЗОТО́ПНОГО РАЗБАВЛЕ́НИЯ МЕ́ТОД, метод количеств. хим. анализа с использованием радиоактивных или обогащенных стабильных нуклидов в качестве индикаторов. Основан на изменении изотопного состава определяемого элемента в результате разбавления при смешении с анализируемым образцом. Особенность метода – возможность проводить количеств. определения при неполном выделении в-ва. В классич. варианте И. р. м. определение компонента основаио на изменении уд. радиоактивности (S) при разбавлении в ходе анализа. К р-ру, в к-ром содержание m_x анализируемого в-ва неизвестно, добавляют известное кол-во $m_{ст}$ того же в-ва, меченного радионуклидом с уд. радиоактивностью $S_1 = A/m_{ст}$, где A – общая радиоактивность. После перемешивания р-ра и достижения равновесного распределения изотопов между введенным и анализируемым в-вами из р-ра выделяют часть анализируемого в-ва (экстракцией, ионным обменом, осаждением и др.), измеряют его массу m_1 (спектрофотометрич., гравиметрич., титриметрич. или др. методами) и радиоактивность A_1. При этом его уд. радиоактивность S_2 равна уд. радиоактивиости в-ва в р-ре после смешения: $S_2 = A_1/m_1 = A/(m_{ст} + m_x)$. Из ур-ний для S_1 и S_2 находят $m_x = m_{ст}(S_1/S_2 - 1)$ или $m_x = m_1(A/A_1) - m_{ст}$. При использовании радионуклидов без носителя значениями $m_{ст}$ можно пренебречь, тогда $m_x = m_1 \cdot A/A_1$. Этот вариант наз. методом радиометрич. корректировки. Предел обиаружения (10^{-2}–10^{-3}%) ограничен пределом измереиия массы выделенной доли в-ва соответствующим методом.

Применеиие субстехиометрич. выделения (СВ) позволяет избежать определения массы выделенного соед., проводить определение только по измерению активности и снизить предел обнаружения до 10^{-5}–10^{-7}%. СВ – прием количеств. выделения части определяемого компонента, мечеиного радионуклидом, путем переведения (обычно на 50–70%) в др. хим. форму добавлением недостаточиых, по сравнению со стехиометрией (т. е. субстехиометрических), кол-в реагента. При практич. осуществлении к стандартному и анализируемому р-рам, в к-рые было введено одииаковое кол-во m_y радионуклида определяемого компонента, добавляют реагент в равных субстехиометрич. кол-вах. Реагент должеи полностью расходоваться на образоваиие соед. с определяемым компонентом, а продукт р-ции легко отделяться от исходного в-ва. Состав соед. должен быть постоянным. Чаще всего продукты р-ции выделяют экстракцией, ионообменной хроматографией, электрофорезом на бумаге и измеряют их активности $A_{ст}$ (стандартиый р-р) и A_x (анализируемый р-р). Значения m_x рассчитывают по ф-ле: $m_x = m_y(A_{ст}/A_x - 1)$. Определяемое соед. и продукт его взаимод. с реагентом могут находиться в разных или в одной и той же фазе. В последнем случае иеобходимы дополнит. меры для их разделения.

В варианте обратного И. р. м. к меченному радионуклидом в-ву добавляют нерадиоактивное в-во и рассчитывают m_x по той же ф-ле, что в прямом методе. Применяют для анализа смесей радиоактивных в-в.

В варианте двойного И. р. м. к двум аликвотам анализируемого р-ра добавляют известные кол-ва m_1 и m_2 радионуклида определяемого элемента ($m_1 \neq m_2$) и, используя прием СВ, измеряют выделенную активность A_1 и A_2. Содержание элемента находят по ф-ле:

$$m_x = [m_1 m_2 (A_2 - A_1)]/(m_2 A_1 - m_1 A_2).$$

Применяют, когда нет возможности приготовить стандартный р-р с хим. составом, близким к аиализируемому.

В к-варианте одинаковыми кол-вами радионуклида метят два р-ра: стандартный, содержащий $m_{ст}$ определяемого в-ва, и анализируемый, к к-рому добавляют $k \cdot m_{ст}$ этого в-ва ($1 > k > 0$). Используя прием СВ, измеряют активность выделенных частей р-ра $A_{ст}$ и A_x, тогда $m_x = m_{ст}(A_{ст}/A_x - k)$. Преимущество этого варианта – меньшее влияние погрешностей радиометрич. измерений на результаты анализа.

В т. наз. суб-, суперэквивалентном методе (ССЭМ) используют две серии аликвот анализируемого р-ра. Первая серия р-ров содержит одинаковое кол-во определяемого элемента (x), вторая серия – также одииаковое кол-во определяемого элемента, но большее, чем x, в ζ раз. К р-рам первой серии последовательно приливают нарастающие кол-ва (y) нерадиоактивного нуклида определяемого элемента. Затем к р-рам первой и второй серий добавляют одинаковое кол-во реагента и измеряют радиоактивиости проб (соотв. A в первой серии и A_0 во второй серии). Варьируя ζ, можно построить график зависимости отношения A_0/A от y. Точка пересечения двух кривых (изоконцентрац. точка) позволяет определить x.

При использовании стабильных изотопов в пробу вводят известное кол-во ω трассера (изотопиого индикатора) – определяемого элемента с изотопным составом, отличиым от природного. Методом масс-спектроскопии измеряют отношения концентраций двух изотопов i и k для трассера B_{ik}, элемента с прир. изотопиым составом (A_{ik}) и того же элемента после выделения из смеси (C_{ik}). Кол-во определяемого элемента m_x находят по ф-ле:

$$m_x = \omega \frac{B_{ik} - C_{ik}}{C_{ik} - A_{ik}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{n} A_{ik} M_i}{\sum_{i=1}^{n} B_{ik}},$$

где M_i – масса отдельных изотопов, n – полное число изотопов.

Метод изотопного разбавления с использованием радиоактивных изотопов предложен Г. Хевеши, Р. Хобби в Германии и независимо от них И. Е. Стариком в СССР в нач. 30-х гг. 20 в.; метод СВ – независимо И. Е. Зимаковым в СССР, Н. Судзуки в Японии, Я. Ружичкой и И. Стары в ЧССР в 1958–61; метод ССЭМ – Ю. Класом, Ю. Тельдеши и Е. Н. Клером в ЧССР в 1974. См. также *Радиоиндикаторные методы анализа.*

Лит.: Ружичка Я., Стары И., «Успехи химии», 1969, т. 38, в. 3, с. 501–38; Тельдеши Ю., Браун Т., Кирш М., Анализ методом изотопного разбавления, пер. с англ., М., 1975; Новые методы радиоаналитической химии, под ред. М. Кирша и Г. Н. Билимович, М., 1982, с. 124 164; Тельдеши Ю., Яковлев Ю. В., Билимович Г. Н., Диагностика окружающей среды радиоаналитическими методами, М., 1985, с. 60–104. *Г. Н. Билимович.*

ИЗОТО́ПНЫЕ ГЕНЕРА́ТОРЫ, устройства для получения короткоживущих радионуклидов. Обычно представляют собой хроматографич. колонку с поглощенным на сорбенте «материнским» сравнительно долгоживущим радионуклидом, при радиоактивном распаде к-рого образуется (генерируется) «дочерний» короткоживущий радионуклид. Иногда И. г. наз. сам долгоживущий материнский радионуклид. С помощью подходящего элюента (напр., р-ра комплексона) или экстрагента из И. г. можно в любое время выделить короткоживущий радионуклид (в спец. лит. отделение радионуклида из И. г. часто наз. «доением»). Др. важное достоинство И. г. – возможность получать радионуклиды без носителей, т. е. не содержащие в заметных кол-вах стабильных изотопов данного элемента. В табл. приведены обычно используемые в И. г. пáры материнских и дочерних радионуклидов.

ПРИМЕРЫ ПАР РАДИОНУКЛИДОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ИЗОТОПНЫХ ГЕНЕРАТОРАХ

Радиоактивная пара	Период полураспада $T_{1/2}$ радионуклида	
	материнского	дочернего
$^{68}Ge \rightarrow {}^{68}Ga$	288 сут	68 мин
$^{90}Sr \rightarrow {}^{90}Y$	28,7 года	3,19 ч
$^{95}Zr \rightarrow {}^{95}Nb$	64 сут	35 сут
$^{103}Pd \rightarrow {}^{103m}Rh$	17 сут	56,1 мин
$^{113}Sn \rightarrow {}^{113m}In$	115,1 сут	99,5 мин
$^{137}Cs \rightarrow {}^{137m}Ba$	30,17 года	2,554 мин
$^{140}Ba \rightarrow {}^{140}La$	12,79 сут	40,24 ч
$^{144}Ce \rightarrow {}^{144}Pr$	284,4 сут	17,28 мин

Время $t_{макс}$ иакопления макс. радиоактивности дочернего радионуклида в И. г., предварительно полностью очищенном от дочернего радионуклида, определяется из соотношения:

$$t_{макс} = \frac{3.323 T_{1/2м} T_{1/2д}}{T_{1/2м} - T_{1/2д}} \ln \frac{T_{1/2м}}{T_{1/2д}},$$

где $T_{1/2м}$ и $T_{1/2д}$ периоды полураспада соотв. материнского и дочериего радионуклидов. Напр., в случае пары ^{140}La ($T_{1/2м}$ 12,79 сут) ^{140}Ba ($T_{1/2д}$ 40,24 ч) $t_{макс}$ = 5,67 сут.

Если $T_{1/2(м)}$ больше $T_{1/2(д)}$ в 30–50 раз и более, то накопление макс. радиоактивности дочернего радионуклида, равной в этом случае исходной радиоактивности материнского, происходит за период, равный $7–8T_{1/2(д)}$. Поэтому спустя сравнительно небольшой промежуток времени после выделения дочернего радионуклида И. г. снова содержит достаточно высокую радиоактивность этого радионуклида и может использоваться многократно до тех пор, пока заметно не уменьшится радиоактивность материнского радионуклида. И. г иногда применяют для получения короткоживущих радионуклидов естеств. *радиоактивных рядов* урана-238, урана-235 и тория-232 – ^{212}Pb (ThB), ^{212}Bi (ThC), ^{234}Th (UX_1) и др., используемых в качестве меток тяжелых элементов (см. *Изотопные индикаторы*). *С. С. Бердоносов.*

ИЗОТО́ПНЫЕ ИНДИКА́ТОРЫ, в-ва, имеющие в своем составе хим. элемент с изотопным составом, отличающимся от природного. Часто И. и. называют сами изотопы-метки, добавляемые в в-во, содержащее прир. смесь изотопов данного элемента. Т. к. поведение изотопов одного элемента в физ.-хим. процессах практически идентично (за исключением легких элементов с атомными номерами $Z \leqslant 10–12$, для к-рых относительно большую роль могут играть *изотопные эффекты*), использование И. и. позволяет по регистрации изотопа-метки исследовать самодиффузию и миграцию меченого в-ва, определять ничтожно малые кол-ва в-ва, изучать механизмы хим. р-ций и биол. процессов (т. наз. метод изотопных индикаторов, ранее наз. методом меченых атомов).

Различают стабильные и радиоактивные И. и. в зависимости от того, стабильный или радиоактивный изотоп добавляют в в-во в качестве метки. В стабильных И. и. в качестве метки м. б. использованы изотопы только тех элементов, к-рые в природе представлены смесями стабильных изотопов. У целого же ряда элементов (B, F, Na, Al, P, I) имеется только один стабильный нуклид, поэтому стабильных И. и., меченных по этим элементам, нет. Кроме того, для применения стабильного изотопа в качестве метки его относит. содержание в прир. смеси изотопов данного элемента должно быть невелико. Так, в случае кислорода, состоящего из стабильных изотопов ^{16}O, ^{17}O и ^{18}O (содержание в прир. смеси 99,756%, 0,037% и 0,204% соотв.), роль стабильного изотопа-метки могут играть ^{17}O и ^{18}O (чаще ^{18}O, т. к. его извлечение из прир. смеси намного дешевле). Регистрацию стабильного изотопа-метки в изучаемых процессах осуществляют по его содержанию в в-ве на разных этапах процесса. Для этого используют в осн. масс-спектрометрию; иногда, особенно в случае элементов с малыми Z, также ИК спектроскопию, ЯМР, вискозиметрию и др. методы.

Радиоактивные И. и. более универсальны: радионуклиды, к-рые можно использовать как метки, имеются у подавляющего большинства элементов. При этом существует возможность выбора радионуклида-метки среди неск. радионуклидов, различающихся типом и энергией радиоактивного превращ. и периодом полураспада $T_{1/2}$. Присутствие радиоактивных И. и. в среде устанавливают с помощью радиометрич. аппаратуры, детектируя ионизирующее излучение, испускаемое радионуклидом. Разработка автоматич. аппаратуры для быстрой регистрации излучения радионуклида позволяет применять в качестве меток короткоживущие радионуклиды, напр. ^{20}F ($T_{1/2}$ ок. 11 с). Такие радионуклиды часто предпочтительнее долгоживущих, т. к. уже через небольшой промежуток времени (неск. мин) исследуемый материал совершенно свободен от радиоактивных атомов.

Стабильные нуклиды для И. и. получают методами *изотопов разделения.* Важное преимущество их использования – отсутствие ионизирующих излучений; недостатки: высокая (в большинстве случаев) стоимость препаратов, сложная техника регистрации, низкая точность определения и сравнительно высокие пределы обнаружения (не ниже $10^{-5}–10^{-17}$% по массе). В случае радиоактивных И. и. пределы обнаружения тем ниже, чем меньше $T_{1/2}$ радионуклида-метки, и могут достигать чрезвычайно низких значений ($10^{-16}–10^{-20}$% по массе). Это определяет широкое применение радиоактивных И. и. в химии, физике, биологии, медицине и др. областях. Большинство используемых радионуклидов – искусственные, получаемые при ядерных р-циях как продукты деления, при проведении активац. анализа, радиоактивном распаде долгоживущего «материнского» нуклида (см. *Изотопные генераторы*). Для тяжелых элементов – Pa, Th, Bi, Pb, Tl – обычно используют их короткоживущие радионуклиды, входящие в состав прир. *радиоактив-*

ных рядов. Так, в качестве метки для тория (прир. Th α-радиоактивен, но имеет очень низкую уд. радиоактивность из-за большого значения $T_{1/2} = 1{,}40 \cdot 10^{10}$ лет) применяется, напр., член ряда урана–радия ^{234}Th с $T_{1/2} = 24{,}1$ сут.

Излучение радионуклида-метки может привести к появлению разл. артефактов из-за радиолиза, образования горячих атомов или др. эффектов. Однако при низких уд. радиоактивностях препаратов, достаточных для проведения подавляющего большинства исследований, артефакты несущественны; они начинают сказываться на результатах при уд. радиоактивностях препаратов выше 10^2–10^3 МБк/г; тогда для выявления артефактов проводят дополнит. исследования (используют разные радионуклиды-метки одного и того же элемента, варьируют уд. радиоактивность препаратов и т. п.).

Ограниченность применения И. и. связана, во-первых, с уже упоминавшимися изотопными эффектами, во-вторых, с возможностью *изотопного обмена* (напр., атомов-меток в исследуемом растворенном в-ве с атомами того же элемента, входящими в состав молекул р-рителя). Поэтому в молекулу изучаемого хим. соед. изотоп-метку стараются вводить в определенную позицию, где скорость изотопного обмена невелика. Так, при использовании в качестве И. и. фенола его метят по бензольному кольцу, а не по атому Н фенольной группы. Подробнее о синтезе хим. соед., содержащих изотопы-метки в том или ином положении, и номенклатуре этих соед. см. в ст. *Меченые соединения.*

Радиоактивные И. и. впервые применены для исследований Г. Хевеши и Ф. Панетом в 1913.

Лит.. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов, М., 1977; Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода, под ред. В. Б. Лукьянова, 3 изд., М., 1985; Остерман Л. А., Исследование биологических макромолекул электрофокусированием, иммуноэлектрофорезом и радиоизотопными методами, М., 1983 *С. С. Бердоносов.*

ИЗОТО́ПНЫЕ ЭФФЕ́КТЫ, различия в св-вах изотопов данного элемента или в св-вах соед., содержащих разл. изотопы одного элемента (т. наз. изотопнозамещенных соед.). Чаще всего обусловлены различиями масс ядер изотопов (И. э. I рода), но м. б. вызваны также различиями и др. ядерных св-в (И. э. II рода). И. э. I рода выражены тем сильнее, чем больше относит. разность масс соответствующих изотопов. Поэтому такие И. э. наиб. выражены у легких элементов (H, He, Li, Be, B, C). Если относит. различия атомных масс изотопов или мол. масс M_1 и M_2 двух изотопнозамещенных соед. малы $[(M_1 - M_2)/M_1 < 0{,}01 - 0{,}03]$, И. э. I рода пренебрежимо малы.

И. э. проявляются в том, что в-ва, отличающиеся изотопным составом, имеют разные физ. св-ва. Так, ^{4}He при сверхнизких т-рах переходит в сверхтекучее состояние, а ^{3}He таким св-вом не обладает. Вода состава H_2O имеет т. пл. 0 °C, плотность при 20 °C 0,998 кг/дм^3, а для воды состава D_2O эти характеристики равны соотв. 3,82 °C и 1,104 кг/дм^3.

И. э. подразделяют на термодинамич. и кинетические. К термодинамич. И. э. приводит нек-рое различие значений хим. потенциала в-в с изотопнозамещенными молекулами. Согласно статистич. термодинамике, это обусловлено различиями значений статистич. сумм изотопов и изотопнозамещенных молекул. Для разных изотопов одного элемента наблюдаются различия поступат. статистич. сумм; для двух- и многоатомных молекул разного изотопного состава еще и различия колебательной и вибрационной статистич. сумм. В результате термодинамич. св-ва в-в разного изотопного состава несколько разнятся между собой. Следствием этого является различие в равновесном распределении изотопов одного элемента между разными фазами, хим. формами и т. п. Константы равновесия K р-ций *изотопного обмена* с участием атомов легких элементов заметно отличаются от 1. Так, при 25 °C для р-ции $H_2 + DCl \rightleftarrows HCl + HD$ $K = 1{,}45$. С ростом ат. н. элемента термодинамич. И. э. быстро уменьшается. Напр., при 25° $K = 1{,}003$ для р-ции $H^{37}Cl + {}^1/_2{}^{35}Cl_2 \rightleftarrows H^{35}Cl + {}^1/_2{}^{37}Cl_2$ и 1,0004 для аналогичной р-ции с участием ^{79}Br и ^{81}Br.

Кинетич. И. э. проявляются в различиях скоростей р-ций с участием разных изотопов данного элемента, изотопнозамещенных молекул или ионов. Различают межмол. и внутримол. И. э. Так, наблюдаемые константы скорости k_1 и k_2 декарбоксилирования малоионовой к-ты разного изотопного состава

$$HOO^{12}C^{12}CH_2^{12}COOH \xrightarrow{k_1} {}^{12}CH_3^{12}COOH + {}^{12}CO_2$$

$$HOO^{12}C^{12}CH_2^{14}COOH \xrightarrow{k_2} {}^{12}CH_3^{12}COOH + {}^{14}CO_2$$

различаются из-за межмол. И. э., а значения k'_1 и k'_2 для р-ций

$$HOO^{12}C^{12}CH_2^{14}COOH \xrightarrow{k_1} {}^{12}CH_3{}^{12}COOH + {}^{14}CO_2$$

$$HOO^{12}C^{12}CH_2{}^{14}COOH \xrightarrow{k_2} {}^{12}CH_3{}^{14}COOH + {}^{12}CO_2$$

различаются из-за внутримол. И. э. В отличие от межмолекулярного, внутримол. И. э. не зависит от т-ры (подробнее см. *Кинетический изотопный эффект*). Разл. И. э. I рода лежат в основе большинства известных способов *изотопов разделения.*

И. э. II рода обусловлены различиями таких св-в ядер, как спин, энергия γ-квантов, испускаемых после захвата нейтрона, наличие изомерных состояний (см. *Изомерия атомных ядер*) и нек-рых др. Эти И. э. проявляются, напр., в неодинаковом распределении изотопов или ядерных изомеров между разл. хим. формами, содержащими ядра, к-рые образуются в результате захвата нейтронов. Так, после нейтронного облучения бромбензола содержание ^{80}Br в «материнской» форме на 10–15% ниже, чем ^{80m}Br.

И. э. могут приводить к различиям в частотах колебательных и вращательных спектров изотопнозамещенных соед.; эти различия наиб. существенны для молекул, содержащих изотопы водорода. Различия в энергиях основного квантового состояния атомных электронов, связанные с И. э., приводят, в частности, к разнице энергий диссоциации изотопнозамещенных молекул (напр., H_2, HD и D_2).

Следует отметить, что различия в периодах полураспада $T_{1/2}$ радиоактивных изотопов данного элемента, а также в св-вах излучения, испускаемого ядрами при радиоактивном распаде, к И. э. относить не принято.

С. С. Бердоносов.

Лит. см. при ст. *Радиохимия.*

ИЗОТО́ПНЫЙ АНА́ЛИЗ, определение содержания изотопов в исследуемом объекте. Концентрацию стабильных и долгоживущих радиоактивных изотопов устанавливают с помощью изотопной *масс-спектрометрии* – наиб. точного и чувствительного метода И. а. Диапазон регистрируемых масс в масс-спектрометрах обычно от 1 до 500 (в единицах ат. м.); разрешающая способность от 150 до 2000. Изотопическая чувствительность, т. е. наим. концентрация данного изотопа, к-рую можно зафиксировать, составляет $\sim 10^{-5}$%, иногда, напр. при определении He, достигает 10^{-7}%. Необходимая для И. а. масса пробы твердых образцов составляет 10^{-6}–10^{-7} г (реже 10^{-9}–10^{-13} г), газов от 10^{-3} до 10^{-15} г. Относит. стандартное отклонение достигает соответственно 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-3}$%. Изотопный состав выражают в виде отношения $(R_x - R_{ст})/R_{ст}$ (в 10^{-3} или 10^{-4} долях единицы), где R_x и $R_{ст}$ относит. распространенности данного элемента соотв. в анализируемом в-ве и в стандартном образце, или в виде отношений кол-в определяемых изотопов данного элемента (напр., ^{206}Pb, ^{207}Pb, ^{208}Pb) к кол-ву к.-л. реперного изотопа этого элемента (напр., ^{204}Pb) в исследуемом образце.

Для И. а. иногда используют оптич. спектральные методы, основанные на разл. смещении энергетич. уровней в молекулах с разными изотопами, что проявляется в мол. спектрах. Эти методы отличаются простотой, экспрессностью, но их погрешности слишком велики – 2–4%.

И. а. элементов, изотопные ядра к-рых обладают отличным от нуля значением ядерного спина, можно осуществлять методом ЯМР, к-рый, однако, заметно уступает по точности и чувствительности масс-спектрометрич. методу

ЯМР-спектроскопический И. а. с ^{13}C в качестве индикатора широко применяется в биол. исследованиях. Для И. а. применяются также методы *радиометрии.*

И. а. используют при определении элементов *изотопного разбавления методом*, а также в активац. анализе. В последнем случае в исследуемом образце генерируют долгоживущие или стабильные изотопы путем облучения нейтронами в реакторе; концентрацию исходного элемента-мишени вычисляют по результатам И. а. облученного образца (относит. стандартное отклонение 0,2–0,5%; пределы обнаружения 10^{-11}–10^{-15} г).

И. а. широко применяют в геохимии и космохимии при установлении возраста пород и минералов. При этом с помощью масс-спектрометрич. И. а. определяют отношение содержаний радиогенных и нерадиогениых изотопов одного элемента (напр., ^{87}Sr и ^{86}Sr), а также радиоактивного «материнского» изотопа и захваченного при кристаллизации минерала нерадиогенного изотопа (напр., ^{238}U и ^{204}Pb, ^{187}Re и ^{186}Os).

Кроме того. И. а. используют: при установлении происхождения пород и условий рудообразования; при изучении ядерных р-ций в радиоактивных минералах, в породах Луны и метеоритах; при изучении кинетики и термодинамики изотопного обмена, механизмов хим. р-ций; при исследовании выходов продуктов ядерных р-ций, определении периодов полураспада по накоплению стабильных изотопов; при анализе в-ва твэлов и установлении степени выгорания ядерного горючего.

Лит Верховский А. Б. [и др.], в сб.: Анализ неорганических газов, Л., 1983, с. 207–15; Геохимия изотопов в офиолитах Полярного Урала, под ред. А. В. Пейве, В. И. Виноградова, М., 1983, с. 125–64; Масс-спектрометрия и изотопная геология, под ред. И. Д. Рябчикова, И. В. Чернышева, М., 1983; Изотопная геология, под ред. Э. Йегера и Й. Хунцикера, пер. с англ., М., 1984.

Ю. А. Шуколюков.

ИЗОТО́ПНЫЙ ОБМЕ́Н, самопроизвольное перераспределение изотопов хим. элемента между разл. фазами системы (в частности, между разл. агрегатными состояниями одного и того же в-ва), частицами (молекулами, ионами) или внутри молекул (сложных ионов). В И. о. могут участвовать как стабильные, так и радиоактивные нуклиды. При И. о. сохраняется неизменным элементный состав каждого участвующего в обмене в-ва, изменяется лишь его изотопный состав. Если обменивающиеся изотопами молекулы, ионы и т. п. находятся в одной фазе, И. о. наз. гомогенным, если в разных фазах – гетерогенным. Так, при гомогенном И. о. с участием молекул воды $^1H^1HO$ и DDO образуются молекулы HDO; при гетерог. И. о. между парáми иода, меченного радионуклидом ^{131}I, и кристаллич. иодом радиоактивные атомы переходят из пара в кристаллы. В результате И. о. изотопный состав всех форм выравнивается и устанавливается равномерное распределение изотопов (равнораспределение).

И. о. можно рассматривать как обычную хим. р-цию, в к-рой исходные в-ва и продукты различаются изотопным составом. Внутр. энергия системы при этом практически не изменяется (нулевые частоты колебаний молекул, обменивающихся изотопами, почти одинаковы) и тепловой эффект $Q = 0$. Последнее означает, что для прямого и обратного И. о. энергии активации равны; кроме того, константы равновесия K практически не зависят от т-ры. Если в И. о. участвуют легкие элементы, становятся заметными *изотопные эффекты*, вследствие чего константы равновесия могут существенно отличаться от 1.

Чем ближе система, в к-рой протекает И. о., к состоянию равнораспределения, тем больше число вариантов распределения изотопов в системе, т. е. выше число микросостояний, через к-рое м. б. реализована система. Т. обр., при И. о. энтропия системы растет; максимум энтропии достигается при равнораспределении.

Скорость И. о. во многом зависит от его механизма. В частности, гомог. И. о. может протекать по диссоциативному или ассоциативному механизму, м. б. связан с переносом электрона или с перемещением групп атомов. Напр., обмен радиоактивным иодом между кристаллами AgI и р-ром, содержащим $Na\overset{*}{I}$ (здесь и далее знак * указывает радиоактивный атом), протекает в результате диссоциации $Na\overset{*}{I}$ и AgI в р-ре. Обмен хлором между газообразным $\overset{*}{Cl}_2$ и парáми $FeCl_3$ также определяется диссоциацией $FeCl_3$ при нагр. с образованием $FeCl_2$ и атома Cl:

$$FeCl_3 + \overset{*}{Cl}_2 \rightleftarrows FeCl_2 + {}^1/_2Cl_2 + \overset{*}{Cl}_2 \rightleftarrows Fe\overset{*}{Cl}Cl_2 + Cl_2$$

По ассоциативному механизму происходит И. о. иодом между алкилиодидом и иодидом натрия в спиртовом р-ре:

$$C_3H_7I + Na\overset{*}{I} \rightleftarrows Na[C_3H_7\overset{*}{I}I] \rightleftarrows C_3H_7\overset{*}{I} + NaI$$

И. о., протекающий по механизму переноса электрона, это обычная окислит.-восстановит. р-ция. Таков, напр., обмен между разл. изотопами Tl, входящими в состав $TlNO_3$ и $\overset{*}{Tl}(NO_3)_3$:

$$TlNO_3 + \overset{*}{Tl}(NO_3)_3 \rightleftharpoons \overset{*}{Tl}NO_3 + Tl(NO_3)_3 \quad (2e)$$

Механизм, связанный с перемещением групп атомов, часто наблюдается при гетерог. И. о.; так протекает, напр., И. о. углеродом между газообразным $\overset{*}{C}O_2$ и твердым $Ba\overset{*}{C}O_3$:

$$Ba\overset{*}{C}O_{3_{тв}} + \overset{*}{C}O_{2_г} \rightleftarrows Ba\overset{*}{C}O_{3_{тв}} + CO_{2_г}$$

Кинетику И. о. обычно характеризуют степенью обмена $F = (x_t - x_0)/(x_\infty - x_0)$, где x_0, x_t и x_∞ – концентрации обменивающегося нуклида в к.-л. определенной форме, участвующей в обмене, соотв. в начальный момент времени $t = 0$, в момент времени t и при равнораспределении ($t = \infty$). Часто при $t = 0$ $x = 0$; тогда $F = x_t/x_\infty$ (значение x_∞ можно найти расчетом). Др. кинетич. характеристика И. о. – период полуобмена $\tau_{1/2}$ – промежуток времени, в течение к-рого достигается $F = 0{,}5$. Зависимость между F и $\tau_{1/2}$ описывается ур-нием:

$$-\ln(1 - F) = (\ln 2/\tau_{1/2})t,$$

к-рое позволяет по эксперим. значениям F определить $\tau_{1/2}$ и рассчитать константу скорости И. о. Напр., для бимолекулярного И. о. (р-ция второго порядка) константа скорости k равна:

$$k = (\ln 2/\tau_{1/2})[1/(a + b)],$$

где a и b – молярные концентрации обменивающихся форм. Определив значения k при разных т-рах, можно на основании ур-ния Аррениуса найти энергию активации И. о., что позволяет, в частности, судить о прочности связи атомов, участвующих в И. о.

Скорость гетерог. И. о. зависит как от скорости подвода и отвода обменивающихся атомов от пов-сти раздела фаз, так и непосредственно от скорости самого И. о. Если в И. о. участвует твердая фаза, то при достаточно интенсивном перемешивании паровой или жидкой фаз скорость всего процесса определяется скоростью диффузии обменивающегося атома от границы раздела фаз вовнутрь твердой фазы.

И. о. используют при *изотопов разделении*, получении *меченых соединений*; с его помощью изучают строение молекул. На анализе И. о. основан один из способов определения низких давлений насыщенных паров. В отд. случаях И. о. может исказить результаты опыта; так, при изучении И. о. между в-вами, растворенными в воде, нужно учитывать возможность обмена изотопов водорода между исследуемыми в-вами и молекулами воды.

Лит.: Несмеянов А. Н., Радиохимия, 2 изд., М., 1978; Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода, под ред. В. Б. Лукьянова, 3 изд., М., 1985.

С. С. Бердоносов.

ИЗОТО́ПОВ РАЗДЕЛЕ́НИЕ, выделение одного или неск. изотопов данного элемента из их смеси или обогащение смеси отдельными изотопами. Основано на различиях в св-вах в-в, молекулы к-рых содержат разл. изотопы одного хим. элемента (см. *Изотопные эффекты*). Существуют две группы методов И. р. К первой группе относят т. наз. абс. методы – электромагнитный и фотохимический, позволяющие выделить в чистом виде к.-л. изотоп из смеси путем однократной операции, ко второй – методы, в к-рых операцию разделения многократно повторяют.

Электромагнитный метод основан на зависимости отклонения ионов в электрическом и магнитном полях от отношения m/z (m – масса иона, z – его заряд), т. е. на тех же принципах, что и *масс-спектрометрия*. В-во, содержащее изотопную смесь, переводится в пар, ионизируется, затем ионы ускоряются электрич. полем и попадают в разделит. камеру, где под действием магн. поля, перпендикулярного направлению движения ионов, смесь разделяется на отдельные пучки с одинаковыми значениями m/z; затем пучки собираются в разные приемники. Этим методом можно выделить все изотопы данного элемента. Его применяют для получения малых кол-в изотопов более 50 элементов; впервые этим методом было получено неск. кг ^{235}U (1943–45). Недостатки метода: малая производительность, низкая степень использования сырья, сложность аппаратуры, большие энергозатраты.

Фотохимический метод (лазерное И. р.) основан на том, что молекулы разного изотопного состава возбуждаются излучением разл. длины волны. Используя монохроматич. излучение лазера, удается селективно возбуждать молекулы, содержащие определенный изотоп данного элемента. Возбужденные молекулы отделяют затем посредством хим. р-ций, воздействием электрич. поля или др. способом. Метод можно применять для любых элементов. Пока его используют только в лаб. масштабах; осн. затруднения связаны с необходимостью сохранения селективности на всех следующих после поглощения кванта света стадиях (см. *Лазерная химия*).

Методы разделения второй группы основаны на неравномерном распределении молекул разного изотопного состава между двумя фазами системы или между двумя зонами одной фазы, в к-рых поддерживаются разл. значения т-ры, давления, электрич. потенциала или др. параметра. Если изменением агрегатного состояния части смеси или воздействием поля разделить исходную смесь на две фракции с разным содержанием изотопов, то элементарный разделит. эффект такой операции характеризуют коэффициентом разделения α. Для смеси двух изотопов

$$\alpha = \frac{N'}{1-N'} \Big/ \frac{N''}{1-N''},$$

где N' и N'' молярные доли выделяемого изотопа в обогащенной и обедненной фракциях. Изменение изотопного состава обогащенной фракции по сравнению с поступающей смесью характеризуют коэффициентом обогащения

$$\beta = \frac{N''}{1-N''} \Big/ \frac{N}{1-N},$$

где N молярная доля выделяемого изотопа в поступающей смеси. Величина β может принимать значения в пределах от 1 до α в зависимости от соотношения масс обогащенной и обедненной фракций.

Для разделения изотопов всех хим. элементов (кроме водорода) значение α лишь немного больше 1. Поэтому элементарный разделит. эффект умножают в каскадах или в колоннах. Каскады представляют собой последовательно соединенные элементы однократного разделит. действия (ступени). В т. наз. простом каскаде обогащенную фракцию первой ступени подают на вторую ступень, повторяют операцию разделения, затем обогащенную фракцию второй ступени подают на третью ступень и т. д. В целях экономии исходного материала обедненные фракции дальних ступеней, к-рые по сравнению с исходной смесью обогащены целевым изотопом, не отбрасывают, а используют как дополнит. сырье на предыдущих ступенях (осуществляют рециркуляцию потоков). Чаще всего обедненную фракцию послед. ступени (молярная доля выделяемого изотопа N''_{i+1}) возвращают на предыдущую ступень (рис. 1). В оптим. варианте состав фракции, возвращаемой на i-ю ступень, должен быть одинаковым с составом поступающей на эту ступень обогащенной фракции предыдущей (i – 1)-ступени (молярная доля N'_{i-1}). Если значения β для всех ступеней одинаковы, достигаемая в таком каскаде (наз. идеальным) степень разделения

$$q = \frac{N_p}{1-N_p} \Big/ \frac{N_0}{1-N_0} = \beta^n,$$

где N_p и N_0 – молярные доли изотопа в продукте и исходной смеси, n – число ступеней каскада.

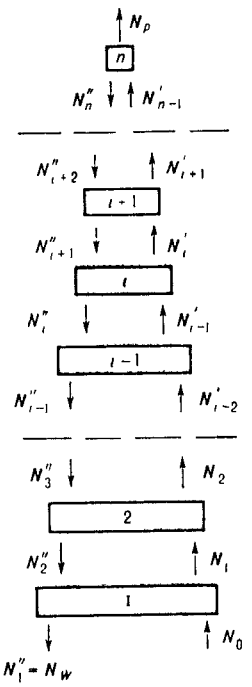


Рис. 1. Схема каскада с рециркуляцией потока смеси (N молярная доля выделяемого изотопа: N_0 в исходной смеси; N'_i и N''_i соотв. в обогащенной и обедненной фракциях i-ступени: N_p в продукте ($N_p = N'_n$); N_W в отходах ($N_W = N''_1$).

Для снижения затрат энергии на перемещение потоков, уменьшения объема аппаратуры и периода первонач. накопления изотопа (см. ниже) обычно сокращают потоки при переходе от низких ступеней к более высоким, т. е. ведут процесс так, чтобы обогащенная фракция данной ступени была по массе меньше обогащенной фракции предыдущей ступени. В ряде случаев используют каскады без сокращения потоков (т. наз. прямоугольные каскады). Аналогами прямоугольного каскада являются противоточные разделит. колонны, напр. ректификационные. В каскадах перемещение потоков между ступенями осуществляют с помощью насосов или др. устройств, в колоннах за счет конвекц. потоков, возникающих из-за различия плотностей, избыточного давления, электрич. потенциала или др. При этом в каждом поперечном сечении колонны изотопы перераспределяются между перемещающимися в противоположных направлениях потоками (в соответствии с элементарным разделит. эффектом). Для достижения в прямоугольном каскаде (или в противоточной колонне) степеней разделения бо́льших, чем в единичной операции ($q > \beta$), часть выходящего с последней ступени обогащенного потока возвращают в каскад или колонну (рис. 2) проводят обращение потока (напр., испарение жидкости или конденсация пара при ректификации).

Накопление целевого изотопа начинается на конце каскада (или колонны), где вследствие обращения потока контактирующие фракции или потоки выводятся из состояния равновесия. В результате в контакт с обогащенной фракцией данной ступени приходит фракция, имеющая несколько

более высокое содержание целевого изотопа, чем обедненная фракция, уведенная с этой ступени. Послед. перераспределение изотопов приводит к увеличению концентрации изотопа по сравнению с исходной в обеих покидающих эту ступень фракциях. По мере протекания процесса обогащение на конце каскада увеличивается, из состояния равновесия выводятся все более удаленные от места обращения потока ступени и протяженность обогащенной части каскада растет. После достижения на конце каскада требуемой степени разделения начинают отбирать продукт. Далее каскад (или колонна) работает в стационарном режиме.

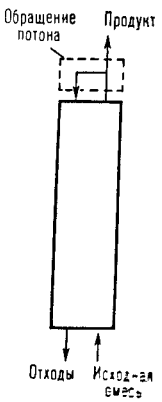


Рис. 2. Схема противоточной колонны с обращением потока.

Вследствие малых отличий α от 1, а также из-за низких для мн. элементов исходных концентраций целевого изотопа период накопления изотопа (пусковой период установки) составляет сотни и тысячи часов. Для характеристики эффективности колонн используют понятие высоты, эквивалентной теоретич. ступени (ВЭТС), – высоты участка колонны, на к-ром при стационарном режиме составы выходящих потоков связаны таким же соотношением, как в однократной разделит. операции. Для колонны или прямоугольного каскада макс. степень разделения достигается при работе без отбора продукта. В этих условиях $q = \alpha^n$, где n число ступеней каскада или число эквивалентных ступеней разделения колонны. При работе с отбором продукта степень разделения снижается.

Осн. характеристики процесса И. р. зависят от α: производительность (кол-во продукта, получаемого в единицу времени) и $\ln q$ пропорциональны $(\alpha - 1)$, кол-во перерабатываемого в каскаде в-ва и энергетич. затраты обратно пропорциональны $(\alpha - 1)^2$, пусковой период сокращается при увеличении α. Как правило, для достижения нужного обогащения требуется большое число ступеней, переработка больших материальных потоков и большие затраты энергии. Поэтому очень важен выбор условий, при к-рых отличия α от 1 были бы максимальными. Для каждого метода характерна своя зависимость α от св-в разделяемых молекул и от условий разделения. В грубом приближении для большинства методов величина $(\alpha - 1)$ пропорциональна $(M_1 - M_2)/M_1$, где M_1 и M_2 – массы изотопно различающихся молекул.

Рассмотрим осн. методы, используемые для разделения изотопов.

Дистилляция. И. р. основано на различиях в равновесном составе жидкости и пара. Обычно соед., содержащее легкий изотоп, концентрируется в паре. Значение α равно отношению давлеиий насыщ. пара (летучестей) изотопно различающихся соед., оно уменьшается с повышением мол. массы и т-ры. Осуществляют И. р. в противоточных колоннах. Применяется для пром. разделения изотопов водорода и, в меньших масштабах, B, C, N, O.

Изотопный обмен. И. р. обусловлено отличием от единицы константы равновесия обмена изотопами данного элемента между двумя соед., находящимися в контактирующих фазах (чаще всего жидкость и газ, но используются также системы жидкость жидкость, жидкость твердая фаза и газ – твердая фаза). Осуществляется в противоточных колоннах. Для обращения потоков применяют термич. или электрохим. разложение либо р-ции со вспомогат. в-вами. Напр., при концентрировании изотопа ^{10}B обменом между BF_3 и его соединением с анизолом последнее разлагают при нагр. и BF_3 возвращают в колонну. При разделении изотопов лития обменом между амальгамой и р-рами солей литий переводят в амальгаму электролизом р-ра соли на текущем ртутном электроде. При концентрировании изотопа ^{15}N обменом между HNO_3 и NO азотную к-ту восстанавливают диоксидом серы.

В случае разделения изотопов водорода процессы изотопного обмена с обращением потока не применяют, т. к. более экономичной оказывается двухтемпературная схема (рис. 3), в к-рой вместо перевода всей обогащенной смеси в др. фазу путем превращ. одного соед. в другое используют изотопный обмен между теми же соед. (напр., H_2O и H_2S) при более высокой т-ре (меньшем α). В результате из покидающей холодную колонну фазы (H_2O) в поступающую фазу (H_2S) переводится избыточное по сравнению с исходным кол-во накапливаемого изотопа. Обогащенная дейтерием вода выводится на границе холодной и горячей колонн.

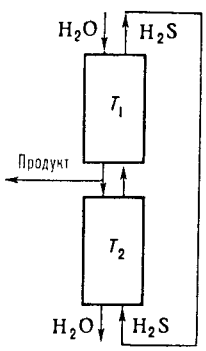


Рис. 3. Схема двухтемпературного концентрирования дейтерия ($T_2 > T_1$).

Изотопный обмен применяется для пром. разделения изотопов легких элементов: водорода, Li, B, N, C.

Центрифугирование. И. р. основано на распределении компонентов газовой смеси в центробежном поле. Осуществляется в противоточной газовой центрифуге, к-рая представляет собой узкий вертикальный цилиндр, вращающийся вокруг своей оси с большой скоростью. Тяжелый изотоп концентрируется на периферии цилиндра, легкий – вблизи его оси. Из-за различий плотности смесь перемещается вдоль оси вверх, а по периферии – вниз. В отличие от др. методов, α определяется абс. разностью масс разделяемых изотопов M_1 и M_2, а не относительной $(M_1 - M_2)/M_1$, поэтому метод применяется как для легких, так и для тяжелых элементов (C, Kr, Xe, U).

Эффузия газов. Метод основан на том, что при мол. истечении (эффузии) смеси изотопно замещенных молекул через пористую перегородку с отверстиями, диаметр к-рых меньше длины свободного пробега молекул газа, легкие молекулы проникают через перегородку быстрее, чем тяжелые. Макс. значение $\alpha = \sqrt{M_1/M_2}$. И. р. осуществляют в каскаде ступеней. Каждая ступень представляет собой камеру, разделенную пористой перегородкой, по одну сторону к-рой насосом нагнетается газообразная разделяемая смесь. Проходящая через перегородку смесь оказывается обогащенной легким изотопом. Метод применяется для разделения изотопов H, He, C, а также для пром. концентрирования ^{235}U (в виде UF_6).

Масс-диффузия. И. р. основано на различии в скоростях диффузии изотопнозамещенных молекул газа в потоке вспомогат. разделительного пара. Вспомогат. пар должен обладать высоким коэф. диффузии в разделяемой смеси и легко отделяться от нее. Часто в качестве вспомогат. пара используют пары ртути. И. р. осуществляется либо в каскаде ступеней (наз. насосами), либо в противоточной колонне. Ступень однократного действия представляет собой цилиндр, внутри к-рого соосно размещена цилиндрич. диафрагма с отверстиями диаметром ок. 10 мк (рис. 4). По центр. каналу движется вспомогат. пар, по кольцевому зазору между каналом и стенкой цилиндра в противоположном направлении разделяемая смесь. Молекулы смеси диффундируют в отверстиях диафрагмы через встречный поток вспомогат. пара. Выходящая из центр. канала часть смеси, увлекаемая вспомогат. паром, обогащена легким изотопом, выходящая из кольцевого канала тяжелым.

В противоточной колонне вспомогат. пар подается равномерно по всей высоте колонны через трубку с отверстия-

ми, помещенную вдоль оси, диффундирует сквозь отверстия к стенкам колонны и конденсируется. Элементарный разделит. эффект возникает в каждом поперечном сечении из-за диффузии изотопно замещенных молекул газообразной

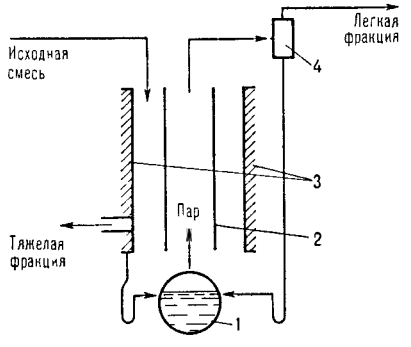


Рис 4 Схема масс-диффузионной ступени 1 испаритель, 2 диафрагма, 3 конденсац поверхность, 4 конденсатор

смеси к оси колонны. В результате у оси повышается концентрация легкого изотопа, у стенок – тяжелого. Различия в плотности, а также движение вниз по стенке пленки конденсата приводят к возникновению конвекц. потоков, направленных около оси вверх, а у стенок – вниз. Метод применяется для разделения изотопов Ne, Ar, C.

Термодиффузия. Осуществляется в газовой или жидкой фазах в противоточной колонне, вдоль оси к-рой расположена нагретая металлич. нить (или трубка), а наружная стенка охлаждается. Перепад т-р вызывает диффузионный поток, что приводит к появлению разности концентраций изотопов в радиальном направлении. Нагреваемая вблизи оси колонны смесь, обогащенная легким изотопом, перемещается кверху, а охлаждаемая у стенок более тяжелая смесь – вниз. Метод ранее применялся при пром. концентрировании ^{235}U, сейчас используется для лаб. разделения изотопов мн. элементов.

Электролиз. И. р. основано на различиях в скоростях электролитич. разложения изотопнозамещенных молекул. При электролизе воды или водных р-ров электролитов выделяющийся на катоде водород содержит меньшее кол-во дейтерия, чем исходная вода. В результате в электролизере растет концентрация дейтерия. В зависимости от материала и пов-сти катода $5 < \alpha < 15$. Процесс проводят в каскаде ступеней – электролизеров. Метод применяется для пром. получения тяжелой воды (D_2O), а также лаб. обогащения воды тритием.

Электромиграция ионов. В электрич. поле изотопные ионы в р-ре или расплаве перемещаются с разными скоростями и более подвижные концентрируются у соответствующего электрода. Для увеличения эффекта разделения создают постоянный противоток ионов противоположного знака. Напр., при разделении изотопных катионов в катодное пространство добавляют к-ту, содержащую тот же анион, что и исходная соль. Кол-во к-ты эквивалентно кол-ву разрядившихся на аноде анионов. Метод применяют для лаб. разделения изотопов щелочных, щел.-зем. элементов, Ag, Cl, Br

* * *

Выбор метода И. р. зависит от св-в разделяемого в-ва, требуемой степени разделения, необходимого кол-ва продукта, экономичности процесса. Для элементов с атомными массами до 40 экономически более выгодны дистилляция, изотопный обмен и электролиз, для разделения тяжелых элементов – диффузионные методы, центрифугирование, электромагн. разделение. Однако возможности первых двух из них ограничены тем, что не все элементы образуют удобные для разделения газообразные соединения. В перспективе универсальным пром. методом И. р., особенно для тяжелых элементов, может стать лазерный, позволяющий выделять целевой изотоп, не затрагивая всех остальных, и обладающий высокой селективностью, малым пусковым периодом, сравнительно малыми энергозатратами.

Для обеспечения научных работ и потребностей практики в СССР создан Государств. фонд стабильных изотопов. В значит. кол-вах получают ^{2}D, ^{10}B, ^{13}C, ^{15}N, ^{18}O, ^{22}Ne и др. Выпускают разл. соед., модифицир. стабильными изотопами.

Лит Розен А М, Теория разделения изотопов в колоннах, М, 1960, Бенедикт М, Пигфорд Т, Химическая технология ядерных материалов, пер с англ, М, 1960, Производство изотопов, М, 1973, Шемля М, Перье Ж, Разделение изотопов, пер с франц, М, 1980, Андреев Б М, Зельвенский Я Д, Катальников С Г, Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами, М, 1982, Летохов В С, Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах, М, 1983 *В И Горшков*

ИЗОТО́ПЫ (от *изо*... и греч. tópos – место), *нуклиды* одного хим. элемента, т. е. разновидности атомов определенного элемента, имеющие одинаковый атомный иомер, но разные массовые числа. Обладают ядрами с одииаковым числом протонов и разл. числом иейтронов, имеют одинаковое строение электронных оболочек и занимают одно и то же место в периодич. системе хим. элементов. Термин. «И.» предложен в 1910 Ф. Содди для обозначения химически неразличимых разновидностей атомов, отличающихся по своим физ. (прежде всего радиоактивным) св-вам. Стабильные И. впервые обнаружены в 1913 Дж. Томсоном с помощью разработанного им т. наз. метода парабол – прообраза совр. масс-спектрометрии. Он установил, что у Ne имеется, по крайней мере, 2 разновидности атомов с мас. ч. 20 и 22.

Названиями и символами И. обычно служат названия и символы соответствующих хим. элементов; массовое число указывают сверху слева от символа. Напр., для обозначения прир. И. хлора используют запись ^{35}Cl и ^{37}Cl; иногда внизу слева указывают также порядковый номер элемента, т. е. пишут $^{35}_{17}Cl$ и $^{37}_{17}Cl$. Только И. самого легкого элемента – водорода с мас. ч. 1, 2 и 3 имеют спец. названия и символы: протий ($^{1}_{1}H$), дейтерий (D, или $^{2}_{1}H$) и тритий (T, или $^{3}_{1}H$) соответственно. Из-за большой разницы в массах поведение этих И. существенно различается (см. *Дейтерий, Тритий*).

Стабильные И. встречаются у всех четных и большинства нечетных элементов с атомными номерами $\leqslant 83$. Число стабильных изотопов у элементов с четными номерами м. б. равно 10 (напр., у олова); у элементов с нечетными номерами не более двух стабильных И. Известно ок. 280 стабильных и более 2000 радиоактивных И. у 110 природных и искусственно полученных элементов.

Для каждого элемента содержание отдельных И. в прир. смеси претерпевает небольшие колебания, к-рыми часто можно пренебречь. Более значит. колебания изотопного состава наблюдаются для метеоритов и др. небесных тел. Постоянство изотопного состава приводит к постоянству атомной массы встречающихся на Земле элементов, представляющей собой среднее значение массы атома данного элемента, найденное с учетом распространенности И. в природе. Колебания изотопного состава легких элементов связаны, как правило, с изменением изотопного состава при разл. процессах, протекающих в природе (испарение, растворение, диффузия и т. п.). Для тяжелого элемента Pb колебания изотопного состава разных образцов объясняются разл. содержанием в рудах, минералах и др. источниках урана и тория – родоначальников естеств. *радиоактивных рядов*. Различия св-в И. данного элемента наз. *изотопными эффектами*. Важной практич. задачей является получение из прир. смесей отдельных И. – *изотопов разделение*.

Следует отметить, что в научной лит. термин «И.» длит. время употреблялся не только в указанном значении, но и в единств. числе для обозначения разновидности атомов с определенным значением массового числа, т. е. для обозначения нуклида. В настоящее время такое использование термина «И.» неправильно.

Лит.: Астон Ф., Масс-спектры и изотопы, пер. с англ., М., 1948; Учение о радиоактивности. История и современность, М., 1973; Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисиевский Ю. И., Химические элементы и нуклиды, М., 1980.

С. С. Бердоносов.

ИЗОФЕРМЕ́НТЫ (изоэнзимы, изозимы), ферменты, катализирующие идентичные р-ции, но отличающиеся друг от друга строением и каталитич. св-вами. К И. относят только те формы ферментов, появление к-рых связано с генетически детерминир. различиями в первичной структуре пептидной цепи. Более широкое понятие – множественные формы ферментов – включает как И., так и те формы ферментов, к-рые обладают св-вами И., но образуются в результате посттрансляц. модификаций. Последние могут осуществляться, напр., в результате гликозилирования, фосфорилирования, аденилирования, амидирования и деамидирования остатков глутаминовой и аспарагиновой к-т пептидной цепи, а также путем частичного протеолиза последней с образованием более низкомол. продуктов. В модификации пептидных цепей участвуют специфич. ферменты – аденилилтрансфераза, гликозилтрансферазы, протеазы, фосфокиназы и др.

И. свойственны большинству ферментов, в т. ч. их мембраносвязанным формам, участвующим в метаболич. процессах, обеспечивающих выделение энергии при физ. нагрузках и покое (напр., для изоцитратдегидрогеназы, пируваткиназы, фруктозодифосфатальдолазы).

Состав и соотношение форм И. (спектр И.) изменяется в зависимости от их локализации в органах и тканях организмов одного вида и даже в разных субклеточных органеллах одной и той же клетки. На спектр И. оказывает влияние разное физиол. состояние организма и патологич. процессы, происходящие в нем. Поскольку И. различаются по своим св-вам (оптимуму pH, активации ионами, по сродству к субстратам, ингибиторам, активаторам, кофакторам), то характер их распределения отражает регуляторные механизмы, контролирующие метаболизм. Так, напр., *лактатдегидрогеназа* представлена в организме человека и животных пятью формами, каждая из к-рых представляет собой тетрамер, состоящий из субъединиц двух типов (α и β) в разных соотношениях. В сердце и печени представлена в осн. форма α_4, а в мышцах – β_4. Первая ингибируется избытком пировиноградиой к-ты и поэтому преобладает в органах с аэробным типом метаболизма, вторая не ингибируется избытком этой к-ты и преобладает в мышцах с высоким уровнем *гликолиза*. О важной роли И. в тонкой регуляции метаболич. процессов свидетельствует также изменение их спектра под влиянием разл. воздействий и физиол. состояний (охлаждение, гипоксия, денервация и др.).

Для исследования спектра И. используют ионообменную хроматографию, гель-фильтрацию, электрофорез и изоэлектрофокусирование, а также иммунохим. методы с использованием аитител. Наиб. широко используется дисковый электрофорез в полиакриламидном геле. Однако применение только этого метода для поиска И. недостаточно, т. к. он не позволяет выявить генетически разл. формы ферментов, не различающиеся по заряду. В связи с этим для более полной характеристики спектра И. необходимо применять иммунохим. аиализ и сравнивать спектры И. мутантов. При выявлении И. необходимо избегать условий выделения, при к-рых возможно возникновение артефактных форм. Так, для предотвращения частичного протеолиза в процессе выделения и хранения работу часто проводят в присут. ингибиторов протеаз. При разделении мембранных ферментов необходимо максимально снижать концентрацию детергента, что позволяет избежать появления новых форм в результате образования мицелл с разным содержанием искомого мембранного фермента. Процедура выделения И. должна быть максимально сокращена по времени.

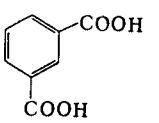
Анализ спектра И. в количественном и качественном отношениях в разл. тканях и органах человека имеет большое значение для диагностики нек-рых заболеваний, в т. ч. и связанных с генетич. аномалиями. Напр., инфаркт миокарда сопровождается резким увеличением активности двух форм лактатдегидрогеназ – α_4 и β_4, причем эта аномалия сохраняется длит. время и может служить показателем течения болезни. Разл. формы гепатита сопровождаются изменениями спектров аспартатаминотрансферазы, малатдегидрогеназы, щелочной фосфатазы и нек-рых др. ферментов. При диагностике ряда онкологич. заболеваний данные по анализу спектра И. являются важным подтверждением диагноза и используются для прогноза метастазирования.

Существование И. установлено в 40–50-х гг. 20 в., когда были существенно усовершенствованы методы разделения белков.

Лит.: Уилкинсон Дж., Изоферменты, пер. с англ., М., 1968; Редькин П. С., «Успехи современной биологии», 1974, т. 78, № 4, с. 42–56; Денисова Г. Ф., там же, 1977, т. 84, № 1, с. 22–37; Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1980, с. 66–68.

Н. Д. Габриэлян.

ИЗОФТА́ЛЕВАЯ КИСЛОТА́ (1,3-бензолдикарбоновая к-та, *м*-фталевая к-та), мол. м. 166,14; бесцв. кристаллы; т. пл. 348 °С; возгоняется; d_4^{20} 1,507; $\Delta H^0_{сгор}$ –802 кДж/моль, $\Delta H^0_{субл}$ 106,7 кДж/моль; давление пара (в кПа): 0,009 (100 °С), 0,08 (125 °С), 3,98 (290 °С); pK_{a_1} 3,62 и pK_{a_2} 4,60 (20 °С); μ 7,92 × 10^{-30} Кл·м (диоксан; 25 °С); плохо раств. в холодной воде (0,013% по массе), холодной уксусной к-те (0,079% по массе), хорошо – в водных р-рах щелочей (с образованием солей); р-римость в метаноле 2,44% по массе, пропаноле 1,67, в воде при 25 °С динатриевой соли И. к. – 37, дикалисвой соли – 53, диаммониевой – 45% по массе.



И. к. обладает всеми св-вами, характерными для *карбоновых кислот*. При взаимод. со щелочами образует соли, при нагр. со спиртами – эфиры (см. табл.); соли и эфиры И. к. наз. изофталатами. И. к. реагирует с $SOCl_2$ и $COCl_2$ (кат. – вторичные амины) или CH_3COCl при 130 °С, превращаясь в изофталоилхлорид. Восстанавливается H_2 в уксусной к-те при 15–20 °С (кат. – PtO или Pt) в *цис*-гексагидроизофталевую к-ту $C_6H_{10}(COOH)_2$, электролитически в водно-спиртовом р-ре H_2SO_4 – в *м*-ксилиленгликоль $C_6H_5(CH_2OH)_2$. При 220–240 °С с избытком бензолсульфамида образует изофталодинитрил, при галогенировании в дымящей H_2SO_4 – тетрагалогенизофталевую к-ту и гексагалогенбензол (Hal = Cl, Br, I). Нитруется конц. HNO_3 при 30 °С с образованием 5-нитро- и 4-нитроизофталевых к-т (96,9 и 3,1% соотв.), сульфируется дымящей H_2SO_4 при 200 °С в 5-сульфоизофталевую к-ту. Дикалиевая соль И. к. при 350–460 °С (кат. – K_2SO_4) превращ. в соответствующую соль терефталевой к-ты (р-ция Хенкеля).

СВОЙСТВА ЭФИРОВ ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Эфир $C_6H_4(COOR)_2$	Т. кип., °С/мм рт. ст	d_{20}^{20}
Диметилизофталат (R = CH_3)	155–159/10 (68,5)*	1,194**
Диэтилизофталат (R = C_2H_5)	154–155,5/10 (11,5)*	1,1227**
Диизооктилизофталат [R = $(CH_3)_2CH(CH_2)_5$]	127–138/0,4	0,987
Ди(2-этилгексил)изофталат [R = $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2$]	241/5	0,9840
Диаллилизофталат (R = $CH_2{=}CHCH_2$)	153–156/2,5	0,1143

* Т-ра плавления.** d_4^{20}

В пром-сти И. к. получают: 1) окислением *м*-ксилола воздухом в уксусной к-те при 100–150 °С и 1,4–2,8 МПа (кат. соль Co, промотор – CH_3CHO) или при 170–220 °С и 1,5–3,5 МПа (кат. – соли Co и Mn, промотор – Br_2); 2) окислением *м*-ксилола или *м*-толуиловой к-ты конц. HNO_3 при 200 °С и 4 МПа; 3) окислением 1,3-диизопропилбензола воздухом при 120–220 °С (кат. – соли Co и Mn); 4) декарбоксилированием 1,2,4-бензолтрикарбоновой (тримеллитовой) к-ты в водном р-ре NaOH при 250 °С. Выход 90–97%. Техн. И. к. очищают кристаллизацией из уксусной к-ты.

И. к. используют гл. обр. для произ-ва ненасыщ. полиэфирных смол, изофталоилхлорида. Диаллилизофталат-

сшивающий агент для полиэфирных смол, диметил-, диэтил- и ди(2-этилгексил)изофталаты – пластификаторы.

Т. всп. 700 °С (аэрозоль). Раздражает кожу: для ее дикалиевой соли $ЛД_{50}$ 4,6 г/кг (мыши, перорально).

Лит.: Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 17, N. Y., 1982, p. 758–62.

Н. Б. Карпова.

ИЗОФТАЛОИЛХЛОРИ́Д (дихлорангидрид изофталевой к-ты) $C_6H_4(COCl)_2$, мол. м. 203,03; бесцв. кристаллы с резким неприятным запахом; т. пл. 43–44 °С, т. кип. 276 °С; d_4^{60} 1,372; n_D^{+} 1,5700; давление пара (кПа): 0,6 (125 °С), 2,0 (137 °С), 101,3 (276 °С); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg P$ (в кПа) $= -3211/T + 6{,}74$ (411–523 К); $\Delta H^0_{пл}$ 16,76 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 6146 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −3404,37 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −365,36 кДж/моль; S^0_{298} 494,83 Дж/(моль·К); C^0_p (жидкость) 1,885 кДж(кг·К), C^0_p (твердый) 1,047 кДж(кг·К). Легко раств. в орг. р-рителях (эфире, бензоле, бензине), в воде и этаноле разлагается.

И. гидролизуется водой, водными р-рами к-т и оснований до изофталевой к-ты; легко реагирует со спиртами и аминами с образованием соотв. сложных эфиров и амидов изофталевой к-ты; поликонденсацией с *м*-фенилендиамином получают поли-*м*-фениленизофталамид. И. достаточно инертен при электроф. хлорировании; только при длит. обработке газообразным Cl_2 в присут. к-т Льюиса при 100–150 °С образуются хлорпроизводные И., содержащие хлор в ароматич. ядре.

В пром-сти И. получают гидролизом гексахлор-*м*-ксилола $C_6H_4(CCl_3)_2$ водой при 95–100 °С (кат. – $FeCl_3$). Выделяют перегонкой реакц. смеси в вакууме; выход 85–90%. Содержание основного в-ва в И. должно быть не менее 99,1. Побочный продукт газообразный HCl (840 кг/т) – после очистки от орг. примесей используют для получения товарной соляной к-ты.

В лаборатории И. получают взаимод. изофталевой к-ты с гексахлор-*м*-ксилолом в присут. $FeCl_3$ при 85–90 °С или с тионилхлоридом.

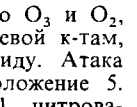
И. применяют для получения пластиков (полиарилаты, полидиаллилфталаты) и термостойких полиамидных волокон (типа фенилон).

И. горюч, т. всп. 149 °С (открытый тигель), т. воспл. 260 °С и выше. Пылевоздушная смесь И. (просеянного через сито 125 мкм) пожароопасна: ниж. КПВ 83 г/м³, т. воспл. 1010 °С. Т-ра начала разложения пылевидного продукта 242 °С (с эндотермич. эффектом). И. обладает местным раздражающим действием; ПДК 0,1 мг/м³ (рекомендуемая).

Лит.: Промышленные хлорорганические продукты. Справочник, под. ред. Л. А. Ошина, М., 1978. Моцарев Г. В., Успенская И. Н., Хлорпроизводные алкилароматических углеводородов. Получение и переработка, М., 1983.

Г. В. Моцарев.

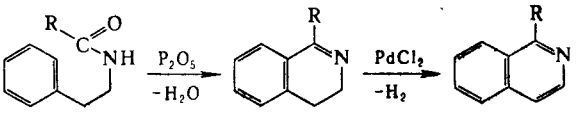
ИЗОХИНОЛИ́Н (бензо[с]пиридин), мол. м. 129,16; бесцв. гигроскопичная жидкость; т. пл. 26,5 °С, т. кип. 243,25 °С, 117–118 °С/17 мм рт. ст.; d_4^{25} 1,0990; n_D^{25} 1,6208; μ $6{,}81 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол); η 46,28 Н/м (26,8 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 0,724 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −6091 кДж/моль. pK_a 5,40 (вода, 20 °С); трудно раств. в холодной воде, легко – в орг. р-рителях.



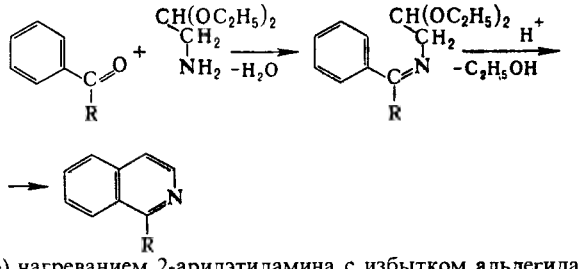
И. более сильное основание, чем хинолин. При протонировании атома N И. легко образует соли изохинолиния; с алкил-, ацил-, арилгалогенидами и диметилсульфатом образует соответствующие четвертичные соли. При гидрировании над Pt превращ. в 1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, при полном гидрировании – в *цис*-декагидроизохинолин. Окисление в жидкой или газовой фазе, напр. смесью O_3 и O_2, приводит к пиридин-3,4-дикарбоновой и фталевой к-там, окисление надкислотами – к изохинолин-N-оксиду. Атака электроф. агентов направляется преим. в положение 5. Бромирование протекает обычно в присут. $AlCl_3$, нитрование – под действием смеси HNO_3 и H_2SO_4. При сульфировании олеумом, содержащим ≥ 40% SO_3, при т-ре 180 °С основной продукт изохинолин-8-сульфокислота; сульфирование 60%-ной H_2SO_4 при 300 °С приводит к смеси изохинолин-5- и изохинолин-8-сульфокислот. Высокотемпературное бромирование, протекающее, по-видимому, по радикальному механизму, идет с образованием 1-бромизохинолина. Нуклеоф. замещение протекает гл. обр. в положение 1: с KOH при 220 °С образуется 1-гидроксиизохинолин, с $NaNH_2$ – 1-аминоизохинолин.

И. выделяют из продуктов дистилляции кам.-уг. смолы. Методы синтеза И. и его производных:

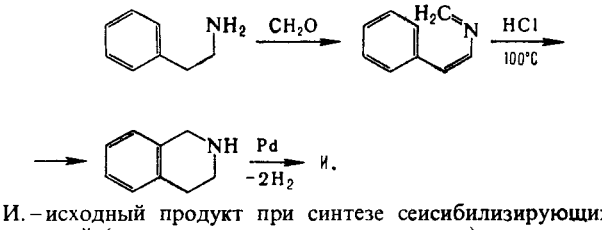
1) по *Бишлера – Напиральского реакции*:



2) конденсацией ацетофенона с α-аминоацетацеталем (метод Померанца – Фрича):



3) нагреванием 2-арилэтиламина с избытком альдегида в присут. сильных к-т; образующееся осиование Шиффа циклизуется в тетрагидроизохинолин (метод Пикте – Шпенглера):



И. – исходный продукт при синтезе сенсибилизирующих красителей (напр., изохинолинового красного) и лек. ср-в. Ядро И. входит в состав *изохинолиновых алкалоидов*.

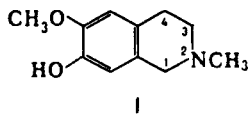
Лит.: Гейслер В. Дж., в кн.: Органические реакции, пер. с англ., т. 6, М., 1959, с. 218–29; его же, в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 4, М., 1955, с. 264–358; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 255–86; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 9, Weinheim, 1975, S. 311–12.

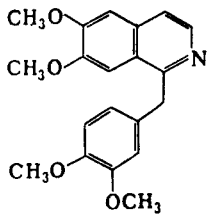
И. В. Хвостов.

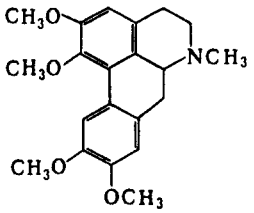
ИЗОХИНОЛИ́НОВЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ, содержат в молекуле остатки 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, значительно реже – 3,4-дигидроизохинолина или изохинолина. Обнаружены в растениях 30 семейств. Наиб. богаты ими растения семейства анноновых (Annonaceae), барбарисоаых (Berberidaceae), дымянковых (Fumariaceae), гернандиевых (Hernandiaccae), лавровых (Lauraceae), магнолиевых (Magnoliaceae), луносемянниковых (Menispermaceae), моиимиевых (Monimiaceae), маковых (Papaveraceae), лютиковых (Ranunculaceae). И. а. включают более 1000 представителей.

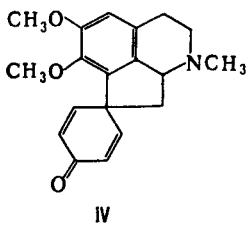
И. а. содержат от 10 до 42 атомов С. Выделяют след. основные группы алкалоидов: простые изохиолины (напр., корипаллин, ф-ла I), 1-бензилизохинолины (*папаверин*, II), апорфины (глауцин, III), проапорфины (пронуциферин, IV), протоберберины (*берберин*), бензофенантридиины (сангвинарин, V), павины (аргемонин, VI), фталидизохинолины (наркотин, VII), спиробензилизохинолины (охотенсимин, VIII), 2-бензилтетрагидроизохинолины, 1-фенил- и 4-феиилтетрагидроизохинолины, азофлуорантены (руфесции, IX), дибензопирроколины (криптаустолин, X), трополоизохинолины (имерубрин, XI).

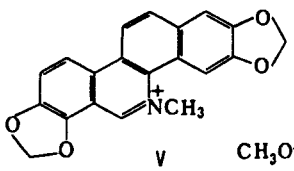
Фенантреновые основания (таликтуберин, XII), протопиновые основания (протопин, XIII) и аристолактамы (дорифлавин, XIV) не имеют изохинолиновой системы, но также относятся к И. а., с к-рыми биогенетически тесно связаны.

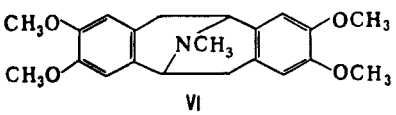

I

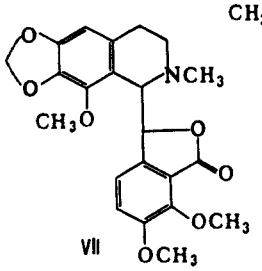

II

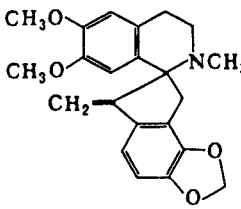

III

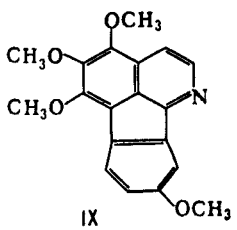

IV

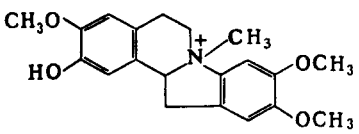

V

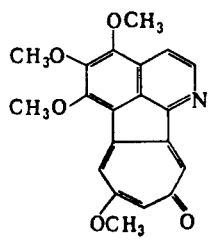

VI

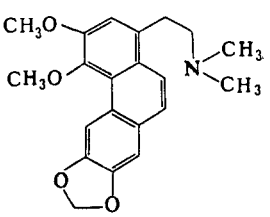

VII

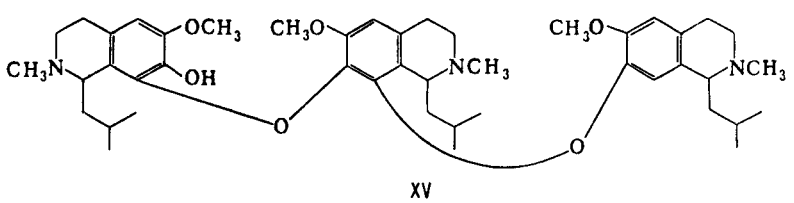

VIII

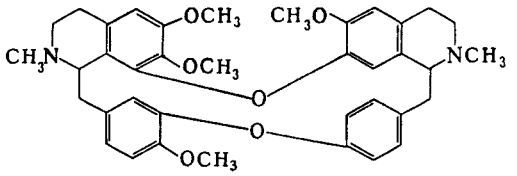

IX

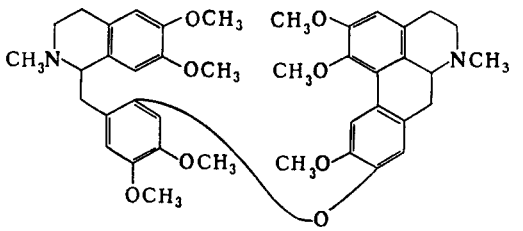

X

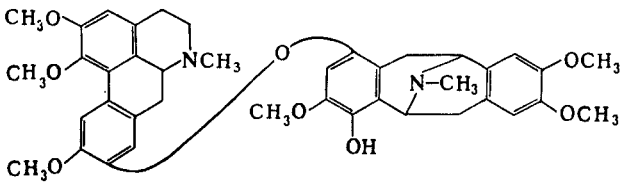

XI


XII


XV


XVI


XVII

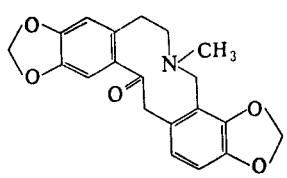

XVIII

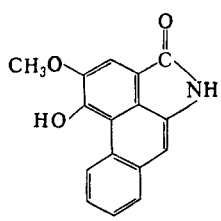
Среди И. а. обнаружены димерные и тримерные основания, напр. пилоцереин (XV).

Наиб. многочисл. группы апорфинов и димерных оснований. Последние включают более 250 алкалоидов, образующихся в результате окислит. димеризации бензилизохинолинов (как, напр., тетрандрин, XVI), бензилизохинолинов с апорфинами (таликарпин, XVII), проапорфинами, оксоапрофинами, а также апорфинов (бисапорфины), апорфинов с павинами (пенсилпавин, XVIII).

Многообразие димерных алкалоидов обусловлено числом эфирных мостиков и их положением в молекуле. К И. а. относятся также гликоалкалоиды, у к-рых агликон – апорфин или бензилизохинолин.

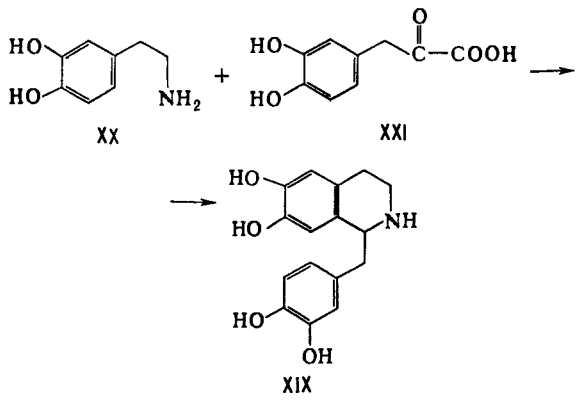
Многие И. а. синтезированы. В ряде случаев осуществлен взаимный переход между разл. типами алкалоидов. Наиб. значение имеют алкалоиды группы 1-бензилизохинолина


XIII


XIV

(XIX) – предшественники в биосинтезе большинства И. а. Соед. XIX образуется в растениях конденсацией допамина (XX) и 3,4-дигидроксифенилпировиноградной к-ты (XXI), образующихся из тирозина.

Многие И. а. обладают противомикробной, спазмолитич., гипотензивной, желчегонной или противовоспалит. активностью. Ряд димерных оснований (напр., XVI и XVII) подавляют рост злокачеств. опухолей. Нек-рые



XX XXI XIX

И. а. используют в медицине, напр. III – противокашлевый препарат, II – спазмолитик, (+)-тубокурарин – миорелаксант.

Лит Shamma M., The isoquinoline alkaloids, N.Y., 1972; Shamma M., Moniot J. L., Isoquinoline alkaloids research 1972–1977, N.Y., 1978. *С. Х. Маев.*

ИЗОХО́РНО-ИЗОТЕРМИ́ЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИА́Л, см. *Термодинамические потенциалы.*

ИЗОЦИАНА́ТЫ, соед. общей ф-лы RN=C=O. Различают алкил-, арил-, гетерилизоцианаты (R – соотв. Alk, Ar, остаток гетероароматич. соед.), ацилизоцианаты RC(O)N=C=O, сульфонилизоцианаты $RSO_2N=C=O$ и элементоорг. И., содержащие атомы Si, Ge, Sn или P, напр. $(CH_3)_3SiN=C=O$.

Изоцианатная группа имеет строение, промежуточное между резоансными структурами $-\overset{-}{N}-\overset{+}{C}=O \leftrightarrow$ $\leftrightarrow N=C=O \leftrightarrow -N=\overset{-}{C}=\overset{+}{O}$. Она полярна, линейна, длина связи N=C 0,119, C=O 0,118 нм. В ИК спектре И. имеют характеристич. поглощение в области 2250–2270 $см^{-1}$, в УФ спектре – при 220–250 нм.

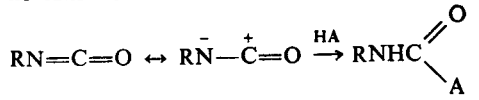
СВОЙСТВА ИЗОЦИАНАТОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Моноизоцианаты				
Метилизоцианат	−45	39–40	0,9620	1,3697
Этилизоцианат	–	60	0,9031	
Бутилизоцианат	−70	114	0,8998	1,4064
Додецилизоцианат	−29,9	151/15	0,8714	1,4446
Октадецилизоцианат	−23,1	178/3,5	0,8556*	1,4468*
Циклогексилизоцианат	−80	52/10	0,9852	1,4557
Фенилизоцианат	−31,3	48/10	1,0956	1,5368
п-Этоксифенилизоцианат	10	111/10	1,1144	1,5457
п-Хлорфенилизоцианат	31,5	78/10	1,2496**	1,5548**
1-Нафтилизоцианат . .	2 4 3	152/20	1,1764	1,6338
о-Толилизоцианат ...	−18 5	58/10	1,0739	1,5353
м-Толнлизоцианат . .	− 5	67/10	1,0630	1,5313
п-Толилизоцианат	–	67/10	1,0596	1,5317
Диизоцианаты				
Тетраметилендиизоцианат	−41	106/13		1,4522
Гексаметилендиизоцианат	−67	127/10	1,0465	1,4533
1,4-Фенилендиизоцианат ...	94–96	110/12	—	—
2,4-Толуилендиизоцианат	21,8	121/10	1,2178	1,5678
2,5-Толуилендиизоцианат ..	39	120/9,3	1,2001**	1,5654**
2,6-Толуилендиизоцианат	8,5	120 10	1,2271	1,5712
1,5-Нафтилендиизоцианат	126,9	183/10	—	
4,4′-Дифенилметандиизоцианат	40–41	190,5	1,1823***	1,5906***

* При 30 °С. ** При 40 °С. *** При 50 °С.

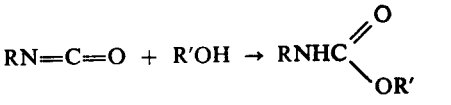
Многие И. – жидкости или твердые низкоплавкие в-ва (см. табл.). И. высокотоксичны; многие – лакриматоры. Систематич. воздействие И. на организм повышает его чувствительность к ним. ПДК изоцианатов находится в пределах 0,05–1 $мг/м^3$.

Химические свойства. И. – слабые основания, протонируются по атому кислорода. Наиб. характерно для них нуклеоф. присоединение. Нуклеоф. реагенты HA присоединяются по связи C=N:



Ароматич. И. более реакционноспособны, чем алифатические. Электроноакцепторные заместители увеличивают реакц. способность, а электронодонорные понижают ее. *орто*-Заместители в ароматич. ядре значительно понижают реакц. способность. Ацил- и сульфонилизоцианаты имеют повыш. реакц. способность.

Со спиртами И. образуют уретаны:

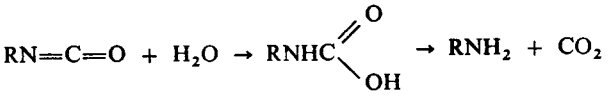


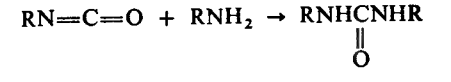
Эта р-ция И. лежит в основе пром. синтеза полиуретанов из диизоцианатов и гликолей. Фенолы и тиолы реагируют так же, как спирты.

И. легко реагируют с аминами, образуя замещенные мочевины:

Аммиак, гидроксиламии, гидразии, амиды, уретаны, цианамид, мочевины, амидины, гуанидины, нитрамины, сульфонамиды реагируют аналогично.

При взаимод. И. с водой образуется соответствующая карбаминовая к-та, к-рая распадается с выделением CO_2 и амина. Последний реагирует с И., образуя замещенные мочевины:

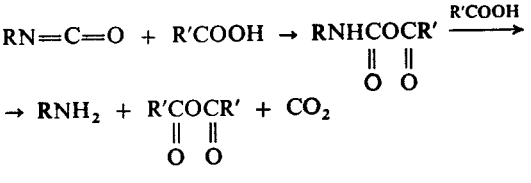




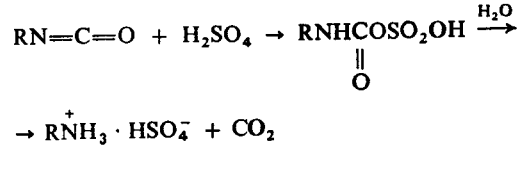
В щелочной среде р-ция заканчивается на стадии образования амина, в кислой образуется аммониевая соль. Сероводород реагирует так же, как вода.

На р-ции И. с водой основано получение *пенополиуретанов* из низкомол. полиуретанов с концевыми изоцианатными группами или из смесей диизоцианатов и многоатомных спиртов.

С карбоновыми к-тами И. образуют смешанные ангидриды, к-рые могут распадаться с образованием симметрич. ангидрида и амина:



Продукты взаимод. И. с минер. к-тами неустойчивы и при действии воды превращ. в аммониевые соли, напр.:



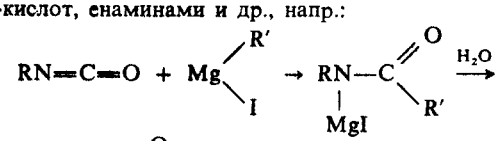
Ароматические И. при действии H_2SO_4 сульфируются в кольцо.

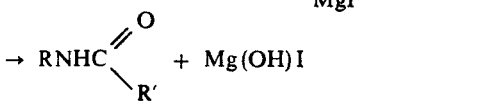
При взаимод. И. с пероксидами образуются азосоединения, напр.:

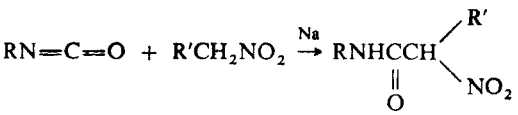
$$RN{=}C{=}O + R'OOH \rightarrow RNHC(O)OOR' \rightarrow RN{=}NR + R'OH + CO_2$$

Эта р-ция используется для колориметрич. определения ароматич. И. и пероксидов.

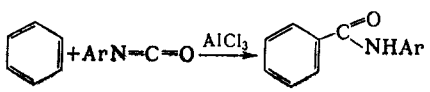
И. реагируют с соед., содержащими нуклеоф. центр на атоме С – цианид-иоиом, металлоорг. соед., анионами СН-кислот, енаминами и др., напр.:



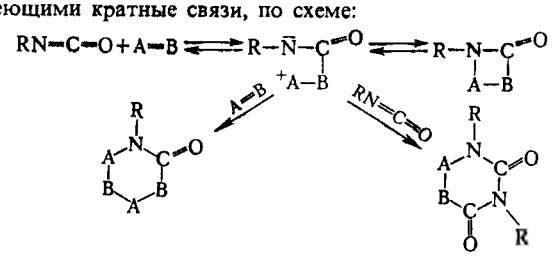




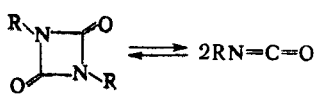
В р-ции Фриделя – Крафтса И. образуют амиды, напр.:



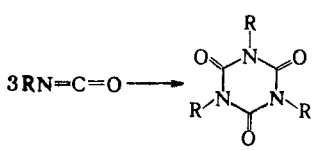
И. вступают в 1,2-циклоприсоединение со мн. соед., имеющими кратные связи, по схеме:



Так, напр., происходит димеризация и тримеризация И. Димеризация катализируется триалкилфосфинами, в меньшей степени третичными аминами. Димеры И. (1,2-азетидин-2,4-дионы) при повыш. т-ре диссоциируют на моиомеры:

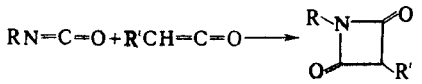


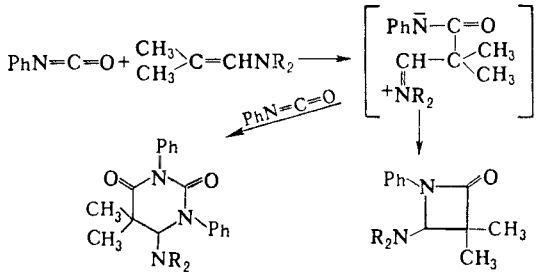
Тримеризация алифатич. и ароматич. И. ускоряется основаниями [CH_3COOK, $(C_2H_5)_3N$ и др.]:



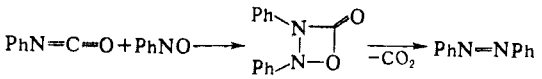
Тримеры И. (изоцианураты) устойчивы к нагреванию и имеют низкую реакц. способность.

1,2-Циклоприсоединение И. к кетоиам, енаминам, не имеющим в β-положении атома Н, азометинам, виниловым эфирам приводит к различным гетероциклич. соед., напр.:





Многие др. соед. с кратными связями (альдегиды, тиокарбонильные соед., нитрозосоединения, алкилиденфосфораны, фосфинимины и др.) реагируют с И. по механизму 1,2-циклоприсоединения, с послед. расщеплением цикла, напр.:

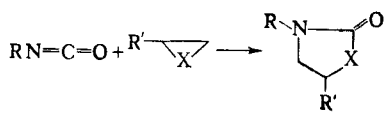


При нагр. в присут. катализаторов [иапр., R_3PO, $Fe(CO)_5$] И. превращ. по механизму 1,2-циклоприсоединения в карбодиимиды, напр.:

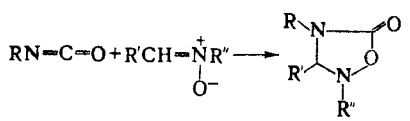
$$2ArN{=}C{=}O \rightarrow ArN{=}C{=}NAr + CO_2$$

Диизоцианаты образуют в этой р-ции полимерные карбодиимиды.

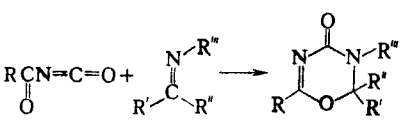
С эпоксидами, азиридинами и нитронами И. вступают в 1,3-циклоприсоединение, напр.:



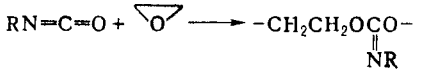
X = O, NH



Ацилизоцианаты вступают в диеновый синтез, иапр.:



И. полимеризуются в орг. р-рителях с образованием $[-NR-C(O)-]_n$. Процесс осуществляется при т-рах от – 20 до 100 °С; катализаторы NaCN, $NaNH_2$, $(C_2H_5)_3P$, C_2H_5MgBr, C_4H_9Li. С этиленоксидом в присут. $(C_2H_5)_3Al$ образуют полимер линейного строения:



Для хим. анализа к И. добавляют вторичный амин (иапр., дибутиламин) и определяют кол-во амина, не вступившего в р-цию.

Получение и применение. В пром-сти И. получают фосгенированием аминов в высококипящем р-рителе (напр., в *о*-дихлорбензоле) при избытке фосгена:

$$RNH_2 + COCl_2 \rightarrow RNHCOCl + HCl$$
$$RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_2 \cdot HCl$$
$$RNH_2 + RNHCOCl \rightarrow RNH_2 \cdot HCl + RN{=}C{=}O$$
$$RNH_2 + RN{=}C{=}O \rightarrow RNHCONHR$$
$$RNHCONHR + COCl_2 \rightarrow 2RNHCOCl$$
$$RNHCOCl \rightarrow RN{=}C{=}O + HCl$$

На первой стадии р-ции при 0–60 °С образуются карбамоилхлорид и дизамещенная мочевина, к-рые при т-ре 150–200 °С

превращ. в И. Для предотвращения взаимод. образовавшегося И. с амином в иек-рых случаях фосгенированию подвергают гидрохлорид или карбамат амиина, напр.:

$$RNH_2 + CO_2 \rightarrow RNHCOO^- \cdot RNH_3^+ \xrightarrow{COCl_2} RN{=}C{=}O$$

При фосгенировааии силилзамещеиных аминов И. образуются с высоким выходом в очень мягких условиях, напр.:

$$RNH_2 + (CH_3)_3SiCl \rightarrow RNHSi(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\xrightarrow{COCl_2} RN{=}C{=}O + (CH_3)_3SiCl$$

Перспективеи метод сиитеза И. действием CO на ароматич. иитросоединения в присут. катализатора, напр. $Co_2(CO)_8$ или соед. Pd:

$$PhNO_2 + 3CO \rightarrow PhN{=}C{=}O + 2CO_2$$

И. могут быть получеиы термич. разложением уретанов или фосгенированием замещенных мочевин при нагр.:

$$RNHCOOR' \xrightleftharpoons{150-250\,^\circ C} RN{=}C{=}O + R'OH$$

$$RNHCNHR \xrightarrow{COCl_2} 2RN{=}C{=}O + 2HCl$$
$$\quad\|$$
$$\quad O$$

Для снижеиия т-ры процесса и предотвращения обратиой р-ции используют силилзамещенные производные этих соед., напр.:

$$RNHCOR' + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{(C_2H_5)_3N} RN(Si(CH_3)_3)-C(=O)-OR' \xrightarrow{20-150\,^\circ C}$$
$$\rightarrow RN{=}C{=}O + (CH_3)_3SiOR'$$

Уретаны и замещенные мочевины, так же как и иек-рые др. продукты присоединения нуклеофилов к И., наз. *изоцианатами блокированными* (скрытыми). При иагр. до т-ры разложения они выделяют свободный И. или реагируют подобно последнему.

Важный препаративный метод получеиия И.—перегруппировка Курциуса (X = N_3); перегруппировки Гофмана (X = NHHal) и Лоссена (X = NHOH) м. б. использоваиы при получеиии И., устойчивых в водной среде.

$$RC(=O)-X \rightarrow \left[RC(=O)\ddot{N} \right] \rightarrow RN{=}C{=}O$$

И. получают также по след. р-циям:

$$R_2SO_4 + KOCN \rightarrow RN{=}C{=}O + K_2SO_4$$
$$RCl + NaOCN \rightarrow RN{=}C{=}O + NaCl$$

$$(CH_3)_3SiCl + HNCO \xrightarrow{\text{основание}} (CH_3)_3SiN{=}C{=}O + HCl$$

$$PhCH{=}CH_2 + HNCO \rightarrow PhCH(CH_3)N{=}C{=}O$$
$$RNC + HgO \rightarrow RN{=}C{=}O + Hg$$
$$RN{=}C{=}S + HgO \rightarrow RN{=}C{=}O + HgS$$

Ацилизоцианаты синтезируют по р-циям:

$$RC(=O)NH_2 + (COCl)_2 \rightarrow RC(=O)N{=}C{=}O + CO + 2HCl$$

$$RC(=O)Cl + HNCO \xrightarrow[\text{пиридин}]{} RC(=O)N{=}C{=}O$$

Сульфонилизоцианаты синтезируют аналогично, а также фосгенированием сульфамидов.

И. используют для получения полиуретанов, в синтезе пестицидов—производных карбаминовой к-ты. Блокированные И.—компоиенты пропиточных составов для текстильных материалов, вулканизующие агеиты резиновых смесей, компоненты одноупаковочиых полиуретаиовых лаков. См. также *Гексаметилендиизоцианат, Метилизоцианат, Толуилендиизоцианаты, 4,4'-Дифенилметандиизоцианат.*

Лит.: Саундерс Дж. Х., Фриш К. К., Химия полиуретанов, пер. с англ., ч. 1, М., 1968; Мономеры для поликонденсации, пер. с англ., М., 1976; Миронов В. Ф., Козюков В. П., «Ж. общ. химии», 1984, т. 54, в.6, с. 1217-35; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 629-46; Горбатенко В. И., Журавлев Е. З., Самарай Л. И., Изоцианаты. Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов, К., 1987; Ozaki Sh., «Chem. Rev.», 1972, v. 72, № 5, p. 457-96.

Е. Ш. Каган.

ИЗОЦИАНАТЫ БЛОКИРОВАННЫЕ (скрытые изоцианаты), как правило, продукты взаимод. *изоцианатов* с соед., содержащими активный атом H (т. наз. блокирующими агеитами), общей ф-лы RNHC(O)A, где A—остаток блокирующего агента HA. Для получения И. б. кроме обычных алифатич., алициклич. и ароматич. изоцианатов применяют модифицированные и олигомерные изоцианаты, напр. олигоуретаны с концевыми изоцианатными группами, полиизоцианаты, содержащие в цепи биуретовые, изоциануратные или др. фрагменты. Блокирующими агентами служат гл. обр. фенолы и ε-капролактам, а также спирты, тиолы, оксимы, 3(5)-метилпиразол и др.

В пром-сти для сиитеза И. б. используют толуилеи- и дифенилметандиизоцианаты; выпускают, напр., толуилендиизоцианат, частично или полностью блокированный фенолом, изоцианурат иа основе толуилендиизоциаиата, блокированный фенолом или крезолом, толуилен- и дифенилметандиизоцианаты, блокированные ε-капролактамом.

СВОЙСТВА ИЗОЦИАНАТОВ, БЛОКИРОВАННЫХ ФЕНОЛОМ

Изоцианат	Т. пл., °C	$T^*_{об.}$, °C
Гексаметилендиизоцианат	133-135	200-205
2,4-Толуилендиизоциаиат	137-140	188-190
4,4'-Дифенилметандиизоцианат	185	187-190
4,4',4''-Трифенилметантриизоцианат	140	170

* $T_{об}$ – т-ра обменного разложения при р-ции И.б. с глицерином.

И. б.—твердые в-ва (см. табл.), не раств. в воде. Стабильны при хранении, менее токсичны и реакциоиноспособны, чем соответствующие изоцианаты.

Могут диссоциировать на изоциаиат и блокирующий агент:

$$RNHC(O)A \rightleftarrows RN{=}C{=}O + HA$$

Степень диссоциации при данной т-ре сильио зависит от строения И. б. и условий р-ции. Так, в диоксане в присут. третичного амина *n*-нитрофениловые и 2,4-динитрофениловые эфиры N-арилкарбаминовых к-т диссоциируют уже при комнатной т-ре, а соответствующие фениловые эфиры—только при т-ре выше 150 °C (в расплаве). Р-ции нуклеоф. замещения протекают, как предполагается, по одной из схем: диссоциация И. б. и послед. р-ция выделившегося изоцианата с нуклеофилом (1); непосредств. присоединение нуклеофила по карбонильной группе, аналогичное переэтерификации (2):

$$RN{=}C{=}O + HY \rightarrow RNHC(=O)Y \qquad (1)$$

$$RNHC(=O)A + HY \rightleftharpoons \left[RNHC(Y)(OH)-A \right] \rightarrow RNHC(=O)Y + HA \qquad (2)$$

Вторая схема более предпочтительна, т. к. скорость р-ции описывается ур-нием второго порядка. В общем случае скорость р-ции при даиной т-ре определяется природой заместителей: для R – Ar > Alk, для A – OAr > OAlk, для Y – AlkNH > ArNH > AlkO > ArO.

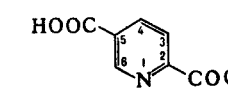
Для оцеики отиосит. реакц. способности И. б. используют т-ру обмеиного разложения, т. е. т-ру, при к-рой происходит иитенсивиая р-ция И. б. с многоатомным спиртом.

Аиализ И. б.: определение суммы свободных и блокированных изоцианатных групп и только блокированных (после предварит. взаимодействия своб. групп с алифатич. спиртом) р-цией с алифатич. амином.

Примеияют И. б. как отвердители клеев, лаков и красок (в т. ч. водорастворимых и порошковых), компоненты пропиточных составов для бумаги, хим. волокои (гл. обр. полиэфириых) и тканей, как вулканизующие агенты и модификаторы, улучшающие термо- и износостойкость, электроизоляционные и др. св-ва разл. полимеров, в произве полиуретанов. Т-ра переработки композиций зависит от типа И. б. и лежит в интервале 100–180 °С.

Лит.: Саундерс Дж. Х., Фриш К. К., Химия полиуретанов, пер. с англ., М., 1968; Wicks Z. W., «Progr. Org. Coatings», 1975, v. 3, p. 73–99; его же, там же, 1981, v. 9, p. 3–28; Scott P. H., Advances in urethane science and technology, v. 6, Stamford, 1978, p. 89–102. *Ю. И. Дергунов, М. Г. Иванов.*

ИЗОЦИНХОМЕРО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (пиридин-2,5-дикарбоновая к-та), мол. м. 167,12; бесцв. кристаллы; т. пл. 249 °С (с разл.); возгоняется; плохо раств. в воде и орг. р-рителях. Сильная к-та. При декарбоксилировании карбоксильиая группа в положении 2 отщепляется гораздо легче, чем в положении 5. Так, при иагр. с CH_3COOH и небольшим кол-вом $(CH_3CO)_2O$ до 220–230 °С разлагается с образованием никотиновой к-ты и CO_2. И. к. выделяют из продуктов окислеиия лутидииовой фракции кам.-уг. смолы. Ее получают также окислением разл. 2,5-замещенных пиридинов (иапр., 2,5-лутидина, 2-метил-5-этилпиридина) с помощью $KMnO_4$ или др. окислителями, а также путем частичного декарбоксилирования пиридин-2,3,6-трикарбоиовой к-ты. И. к. образует с солями Fe красные комплексы, к-рые используют для ее идентификации. Количественно оиа определяется методом алкалиметрич. водного титрования. И. к. – промежут. продукт в произ-ве ниацииа из 2-метил-5-этилпиридина.

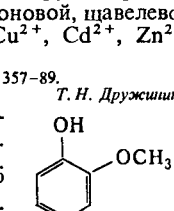


Лит.: Яхонтов Л. Н., Мастафанова Л. И., Рубцов М. В., «Ж. общ. химии», 1960, т. 30, в. 2, с. 519–25. *Л. И. Яхонтов.*

ИЗОЦИТРА́Т-ЛИА́ЗА (*трео*-D-изоцитратглиоксилат-лиаза), фермент класса лиаз, катализирующий обратимое расщеплеиие изолимоииой (1-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновой) к-ты до глиоксиловой и яитарной. Играет важную роль в *глиоксилатном цикле*. Фермеит стереоспецифичен: из четырех стереоизомеров изолимоиной к-ты расщепляет только (1*R*, 2*S*)-1-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновую к-ту (*трео*-D_s-изомер). И. обнаружена в бактериях, грибах, дрожжах, простейших, в митохондриях прорастающих семян. Кристаллич. И. из микроорганизма Pseudomonas indigofera – тетрамер с мол. м. 222 тыс., содержащий одинаковые субъединицы; оптим. каталитич. активность при pH 7,7 (30 °С). На С-концах полипептидных цепей локализован остаток гистидина, на N-коицах – метионина. Каждая субъединица содержит 21 остаток цистеина, 5 из к-рых важны для ферментативной активиости. И. ингибируется реагентами, взаимод. с группой SH, а также малоновой, щавелевой и фосфоенолпировиноградной к-тами, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}; активируется Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}.

Лит.: The enzymes, 3 ed., v. 7, N. Y. – L. – Z., 1972, p. 357–89. *Т. Н. Дружшшна.*

ИЗОЭВГЕНО́Л (2-метокси-4-пропеиилфенол), мол. м. 164,21. *транс*-И. – бесцв. кристаллы с запахом гвоздики; т. пл. 33–34 °С, т. кип. 266 °С; d_4^{20} 1,0852; n_D^{20} 1,5785; давлеиие пара (20 °С) 0,43 Па. *цис*-И. – жидкость с запахом гвоздики; т. кип. 262 °С; d_4^{20} 1,0837; n_D^{20} 1,5726; давление пара (20 °С) 0,73 Па. И. плохо раств. в воде и глицерине, хорошо – в этаноле, эфире, гликолях, эфирных маслах. Содержится в эфирных маслах. Из гвоздичного масла обычно выделяют *цис*-И., из масла эвгенольного базилика и коллюрии – *транс*-И. В пром-сти И. получают нагреванием (190–195 °С) эвгенола или содержащих его эфирных масел с р-ром KOH. Техн. И. – желтоватая жидкость; т. заст. 15–20 °С, т. кип. 140–145 °С/12 мм. рт. ст.; d_4^{20} 1,085–1,086; n_D^{20} 1,5740–1,5750; содержит 5–18% *цис*-изомера и 82–95% *транс*-изомера. И. менее стабилен, чем эвгенол, легко димеризуется в диизоэвгенол, при окислеиии образует ванилин. И. широко примеияют для составления парфюм. композиций, отдушек для мыла и косметич. изделий, ароматизации пищ. продуктов; ранее применяли для получения ванилиа. В парфюмерии используют также метиловый эфир и ацетат И. Диизоэвгенол – антиоксидант для нек-рых душистых в-в.



Т. всп. 123 °С, т. самовоспл. 366 °С, КПВ 0,6–2,76% по объему, температурные пределы взрываемости 114–150 °С; $ЛД_{50}$ 1,56 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

ИЗОЭЛЕКТРИ́ЧЕСКАЯ ТО́ЧКА (ИЭТ). 1. Характеристика состояния р-ра амфотерного электролита (амфолита) – соед., способного присоединять или отщеплять протоны, превращаясь либо в положительно, либо в отрицательно заряженные ионы, – при к-ром суммарный электрич. заряд амфолита равен нулю. В ИЭТ амфолит не перемещается в электрич. поле.

Соответствует pH р-ра, при к-ром одинаковы концентрации положительно и отрицательно заряженных форм (напр., для аминокислот) или числа ионизированных кислотных и основных групп (напр., для макромолекул белков и др. полиамфолитов). Значение pH в ИЭТ (обозначают p*I*, или pH_I) определяется величинамн констант диссоциации кислотной и основной ф-ций:

$$pI = 0{,}5(pK_1 + pK_2).$$

Для большинства аминокислот p*I* 4,5–6,0 и лишь для кислых и основиых аминокислот смещается соотв. в кислую и щелочную область, напр. для аспарагиновой к-ты p*I* 2,77, для лизииа 9,47. В ИЭТ р-римость аминокислот в воде минимальна. Для белков, как правило, p*I* 4,5–6,0. Полиамфолиты в ИЭТ характеризуются миним. р-римостью и вязкостью р-ров. По мере удаления от p*I* за счет отталкивания одноименных зарядов макромолекулы полиамфолитов приобретают более вытянутую конформацию, чем в ИЭТ.

2. Характеристика состояния пов-сти частиц дисперсной фазы, при к-ром электрокинетич. потенциал (ξ) равен нулю. В ИЭТ не наблюдаются *электрокинетические явления*.

В дисперсных системах электрич. заряд пов-сти частиц обусловлеи либо частичной диссоциацией поверхностных ионогеиных групп, либо адсорбцией из р-ра потенциалопределяющих ионов. Вблизи заряжеиной пов-сти образуется *двойной электрический слой*, в одной части к-рого (внутр. обкладка) у межфазной пов-сти располагаются потенциалопределяющие ионы, а в другой, внешней, – противоионы. В зависимости от концентрации потенциалопределяющих ионов и специфически адсорбирующихся противоионов значение электрокинетич. потенциала ξ может меняться от положительного до отрицательного, равняясь нулю в ИЭТ. Для определения ИЭТ дисперсиых систем строят график зависимости ξ от концентрации р-ра; точка пересечения кривой ξ (lgc) с осью абсцисс соответствует ИЭТ. Напр., ИЭТ галогенидов серебра составляет pAg 4 для AgCl, 5,4 для AgBr и 5,5 для AgI. Коллоидные системы в ИЭТ неустойчивы и легко коагулируют. В отсутствие специфич. адсорбции противоионов ИЭТ совпадает с потенциалом иулевого заряда пов-сти.

По величине ИЭТ можно судить о степени чистоты пов-сти, а также рассчитать величины адсорбц. потенциалов.

Лит.: Наука о коллоидах, под ред. Г. Р. Кройта, т. 1, М., 1955; Даниэльс Ф., Олберти Р., Физическая химия, пер. с англ., М., 1978; Фридрихсберг Д. А., Курс коллоидной химии, 2 изд., Л., 1984; Parks G. A., «Chem. Rev.», 1965, v. 65, № 2, p. 177–98. *В. А. Даванков, М. П. Сидорова.*

ИЗУМРУ́ДНАЯ ЗЕ́ЛЕНЬ (зелеиь Гиньe), пигмент яркозелеиого цвета состава $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, где $n = 1{,}5–3{,}0$. Б. ч.

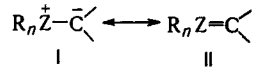
воды адсорбирована и м. б. удалена без изменения цвета; при удалении остающейся гидратной воды (200 °С) И. з. превращ. в оливково-зеленый Cr_2O_3. Свето- и атмосферостойка, устойчива к слабым к-там и р-рам щелочей.

Известны: 1) аморфная И. з. с крупными частицами (1–10 мкм) – прозрачный неукрывистый пигмент, содержит примесь ~ 5% B_2O_5; 2) кристаллич. И. з. – высокодисперсный укрывистый пигмент; n_D^0 1,9; pH водной вытяжки 6–8; маслоемкость 80–100 г/100 г; укрывистость не более 60 г/м². Аморфную И. з. получают прокаливанием при 550–600 °С смеси $K_2Cr_2O_7$ с H_3BO_3, кристаллическую – восстановлением в водном р-ре $K_2Cr_2O_7$ мелассой (сахаром) или H_2 при 300 °С и 200–350 МПа. Полученные продукты промывают, сушат и размалывают.

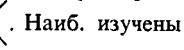
Аморфную И. з. применяют для изготовления с любыми пленкообразующими полиграфических и художественных красок, предназначенных для тонких декоративных покрытий по белой подложке или грунту; кристаллическую – для покровных красок и эмалей.

П. И. Ермилов.

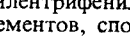
ИЛИ́ДЫ, соед. общей ф-лы I (n = 1–3 определяется валентностью атома Z); особый тип цвиттер-ионов.



I II

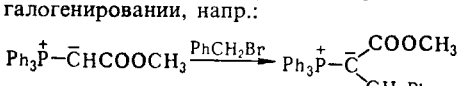
Известны для след. элементов Z: N, P, As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, Cl, Br, I. Для O зафиксированы только карбонил-илиды  . Наиб. изучены илиды P, S и N. Ониевый атом Z может входить в состав циклов, в т. ч. ароматического. Начиная с элементов 3-го периода в И. имеется определенная степень двоесвязанности (их строение м. б. описано резонансом структур I и II) между атомами Z и C, обусловленная взаимод. занятой *p*-орбитали атома C и вакантной *d*-орбитали атома Z.

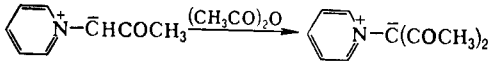
И. называют как ониевые соед. или как соед. со связью Z=C, напр. $Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2$ ($Ph_3P=CH_2$) – трифенилфосфонийметилид, или метилентрифенилфосфоран.

Для нек-рых элементов, способных к расширению электронной оболочки, известны И. типа  , напр. триметилсульфоксонийметилид $(CH_3)_2\overset{+}{S}(O)-\overset{-}{C}H_2$, более стабильные, чем их аналоги, не имеющие оксидного атома O.

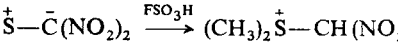
Наличие при атоме C заместителей, способных к делокализации отрицат. заряда, напр. CH_3CO, CN, NO_2, а также включение атома C в ароматич. цикл стабилизирует И.; в этом случае они м. б. выделены и охарактеризованы. Др. И. малостабильны, чувствительны к влаге и O_2 воздуха; их генерируют и используют в р-ре, часто в инертной атмосфере.

Для И. характерно взаимод. с электроф. реагентами. Так, α-атом H легко замещается при алкилировании, ацилировании, галогенировании, напр.:



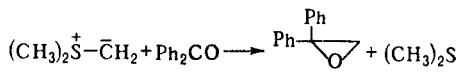


При протонировании И. к-тами образуются ониевые соли, напр.:



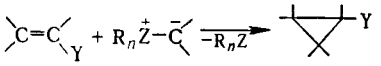
И., не имеющие электроакцепторных заместителей при атоме C, являются сильными основаниями и протонируются даже водой.

С соед., содержащими электроф. двойные связи, И. реагируют с переносом алкилиденового фрагмента на эту связь. Процесс затруднен для И., стабилизированных двумя электроноакцепторными заместителями. При взаимод. альдегидов и кетонов с илидами P образуются олефины (см. *Виттига реакция*), с илидами S – оксираны, напр.:



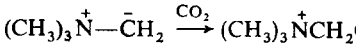
Аналогично с И. реагируют азометины и нитрозосоединения.

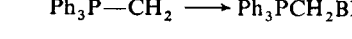
Активир. олефины образуют с И. продукты циклопропаирования:



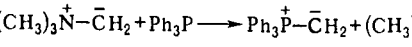
Z – S, P; Y – COOR, CN, SO_2R и др.

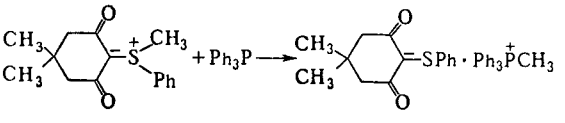
Нек-рые др. электрофилы присоединяются к И. по атому C, напр.:



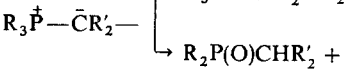


При действии нуклеофилов на И. может происходить их переилидирование, деалкилирование или экструзия гетероатома, напр.:

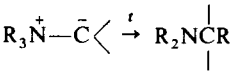




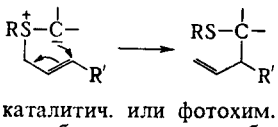
Илиды P, S и I способны гидролизоваться по двум направлениям, напр.:



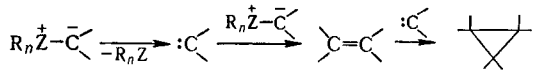
Илиды N и S при нагр. претерпевают [1, 2]-сигматропную перегруппировку, напр.:



Для илидов S, кроме того, характерны [2, 3]-сигматропные термич. перегруппировки, напр.:

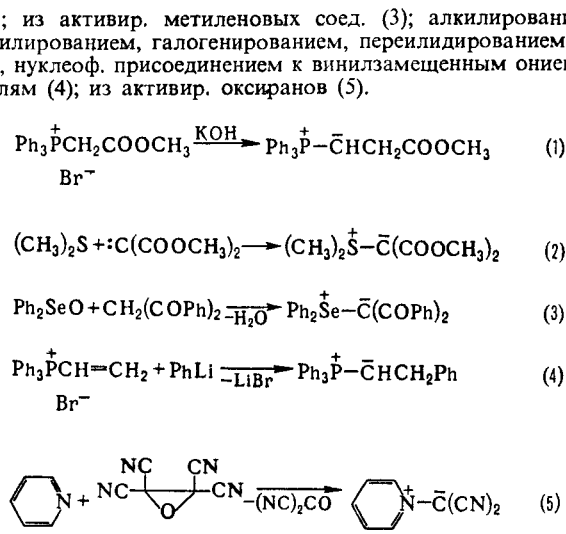


Термическое, каталитич. или фотохим. расщепление И часто приводит к карбенам с послед. образованием олефинов и (или) циклопропанов:



Осн. способы получения И.: депротонирование ониевых солей в присут. оснований, напр. ур-ние 1, карбеновый метод

(2); из активир. метиленовых соед. (3); алкилированием, ацилированием, галогенированием, переилидированием др. И , нуклеоф. присоединением к винилзамещенным ониевым солям (4); из активир. оксиранов (5).



И широко используются в орг. синтезе для создания новых связей С—С.

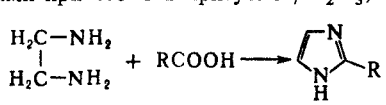
Лит Джонсон А , Химия илидов, пер с англ , М , 1969; Садеков И Д [и др], «Успехи химии», 1981, т 50, в 5, с 813–59, Белкин Ю В , Полежаева Н А , там же, с. 909–42, Общая органическая химия, пер с англ , т 5, М , 1983, с 108, 403 *С А Шевелев*

ИМИДАЗО́Л (1,3-диазол, глиоксалин), мол. м. 68,08; бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}754$ нм, $b = 0{,}544$ нм, $c = 0{,}975$ им, $\beta = 117°30'$); т. пл. 90 °С, т кип. 257 °С; μ $13{,}28 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (диоксан); $\Delta H^0_{обр}$ −60 кДж/моль (для газа −130 кДж/моль); $\Delta H^0_{возг}$ 67,2 кДж/моль, pK_a 14,2 (отщепление протона), 7,03–7,25 (присоединение протона). И. хорошо раств. в воде, этаноле, диоксане, умеренно – в диэтиловом эфире, бензоле, плохо – в углеводородах. Молекулы имеют плоскую конфигурацию и ассоциированы благодаря водородным связям (степень ассоциации более 20) Для И. характерна прототропная таутомерия, вследствие чего положения 4 и 5 равноценны (так, 4- и 5-метилимидазолы идентичны).

И обладает ароматич. св-вами. Атом N-1 обусловливает кислотность И. – способность образовывать соли щелочных и щел.-зем. металлов. По атому N-1 легко образуются также N-алкил-, N-арил-, N-ацилпроизводные и др Атом N-3 – нуклеоф. центр, по к-рому протекают протонирование, кватернизация и комплексообразование. Наличие атомов N двух типов способствует электроф. замещению в положения 4 и 5, нуклеофильному – в положение 2. Карбоксилирование И протекает в положения 4 и 5, металлирование N-алкил- и N-аралкилпроизводных – в положение 2. И. устойчив к действию большинства окислителей и восстаиовителей: не окисляется HNO_3, H_2CrO_4, $KMnO_4$, но расщепляется под действием пероксидов; ие восстанавливается амальгамой Na, Zn/HCl, HI при 300 °С.

N-Ацетилимидазолы в присут. Pd-катализаторов в уксусной к-те гидрируются в тетрагидроимидазолы (имидазолидины), к-рые легко гидролизуются до диаминов.

В пром-сти И. и его производные получают взаимод. этилендиамина со спиртами, альдегидами, к-тами или сложными эфирами при 400 °С в присут. Pt/Al_2O_3, напр..

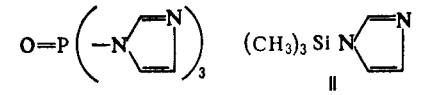


Лаб методы синтеза: взаимод. α-дикетонов с формальдегидом и NH_3 в ледяной CH_3COOH; конденсация глиоксаля с NH_3 и CH_2O; декарбоксилирование 4,5-имидазолдикарбоновой к-ты.

.И. – структурный фрагмент молекул пурина, гистамина, гистидина, пилокарпина, уреидов, трансферинов, витамиа B_{12} и др Производные И. – лек. препараты (дибазол, прискол, нирванол и др.). Дикето- и трикетоимидазолидины, такие, как гидантоины, парабановая к-та, аллантоин и др., – антисептики и инсектициды.

Лит Пожарский А Ф [и др], «Успехи химии», 1966, т 35, в 2, с 261 92, Гариовский А Д [и др], «Успехи химии», 1973, т 42, в 2, с. 177–205, Общая органическая химия, пер с англ , т 8, М , 1985, с 429–88, Grimmett M R, в кн. Advances in heterocyclic chemistry, v 12, N Y, 1970, p 103–83 *А Д Гариовский.*

***трис*-ИМИДАЗОЛИДОФОСФА́Т**, соед. ф-лы I, мол. м. 248,15; бесцв. кристаллы; т. пл. 135–137 °С; раств. в ТГФ, диоксане, иитрометаие; водой гидролизуется. В спектре ЯМР ^{31}P хим. сдвиг δ 16,3 м. д. В ряду полных амидов H_3PO_4 отличается повыш. реакц. способностью по отношению к нуклеофилам HX, где X = OR, SR, NHR, NR_2, RC(O)O и др. Р-ции протекают с замещением имидазольных групп; при избытке HX и повыш. т-ре м. б. достигиуто полное их замещение.

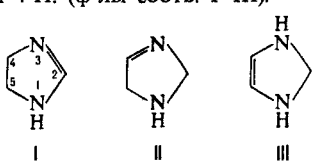


I II

Получают И. р-цией $POCl_3$ с имидазолом в среде ТГФ, а также взаимод. $POCl_3$ с соед. ф-лы II. И. используют в биохимии для фосфорилирования соед., содержащих группу ОН. В тех же целях чаще используют более реакционноспособный *трис*-триазолидофосфат (получают действием 1,2,4-триазола иа $POCl_3$ в среде диоксаиа в присут. триэтиламина).

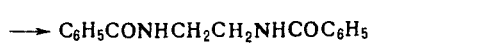
Лит Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl , Bd 12, Tl 2, Stuttg, 1978, S 465, 472. *Г И Дрозд*

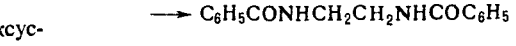
ИМИДАЗОЛИ́НЫ (дигидроимидазолы), мол. м. 70,04. Различают 2-, 3- и 4-И. (ф-лы соотв. I–III).



I II III

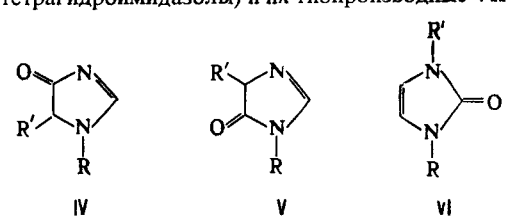
Наиб. изучены 2-И. Они представляют собой циклич. амидины и являются сильными основаниями. Для незамещеиого 2-И. положения 4 и 5 равноценны, как и в имидазоле. Кольцо 2-И. малоустойчиво и легко расщепляется при бензоилировании или обработке бензолсульфохлоридом в присут. щелочей с образоваиием ацильных или бензолсульфамидных производных 1,2-диамидоэтана, напр.:



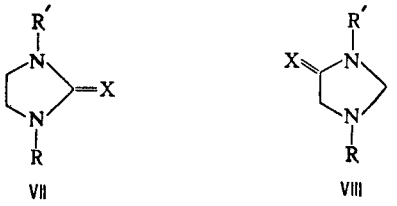


Дегидрироваиие 2-И. при 350–400 °С на Ni-катализаторе приводит к имидазолу.

Из производных И. иаиб. важны 2- и 4-имидазолиионы (кетодигидроимидазолы, IV–VI), а также имидазолидиноны (кетотетрагидроимидазолы) и их тиопроизводные VII и VIII.



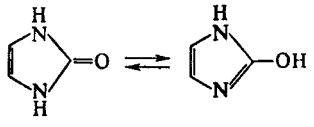
IV V VI



VII VIII

R, R′ = H, Alk, Ar; X = O, S

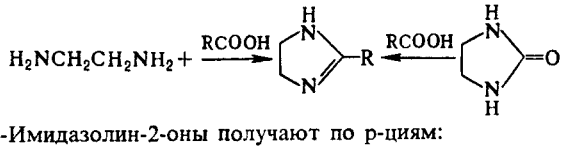
Имидазолиноны обладают слабыми основными и кислыми (при R = H) св-вами. Для них характерна таутомерия, напр.:



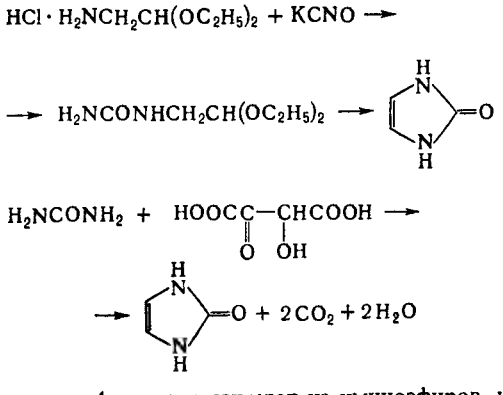
Для соед. IV и V образование таутомерной формы наблюдается лишь при наличии в кольце сильного электроноакцепторного заместителя. В разб. к-тах 2-имидазолиноны легко димеризуются.

В ряду 3-И. известны гл. обр. N-гидроксиды и стабильные нитроксильные радикалы.

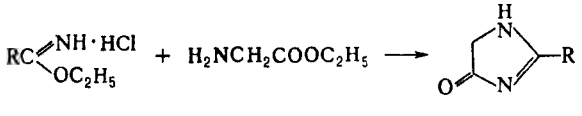
Незамещенный 2-И. получают циклизацией N,N′-дифор-милэтилендиамина при 400–600 °С в присут. силикагеля. Замещенные 2-И. синтезируют взаимод. карбоновых к-т с 1,2-этилендиамином (в присут. HCl или *п*-толуолсульфокислоты) или 2-имидазолидиноном (N,N′-этиленмочевиной):



4-Имидазолин-2-оны получают по р-циям:



2-Имидазолин-4-оиы синтезируют из иминоэфиров, напр.:



2-Имидазолидиноны образуются при взаимод. N,N′-дизамещенных этилендиаминов с фосгеном или N-монозамещенных этилендиаминов с цианатом калия; 2-имидазолидинтионы при взаимод. этилендиаминов с CS_2.

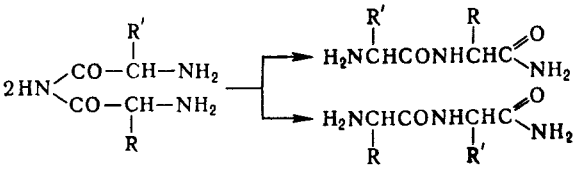
Производные И. лек. препараты (напр., галазолин, нафтизин, фентоламин и др.), фунгициды, ускорители вулканизации, катионные ПАВ для масло- и грязеотталкивающей обработки ткаией и волокон.

Лит Иванский В И, Химия гетероциклических соединений, М, 1978, с. 149–63, Володарский Л. Б., «Химия гетероциклических соединений», 1973, № 10 с 1299 1310, Comprehensive heterocyclic chemistry, ed by A R. Katritzky, v 5, N Y L, 1984, p 345

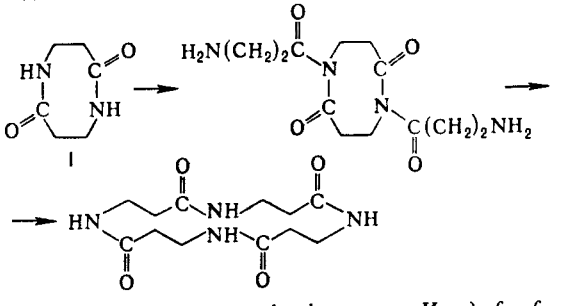
А Д Гарновский

ИМИД-АМИДНАЯ ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, превращ. *бис*-аминоациламинов в смесь изомерных амидов дипептидов, а также имидофосфатов в соответствующие амиды.

Перегруппировка *бис*-амииоациламинов протекает обычно в слабокислых средах, напр.:



На соотношении продуктов р-ции сильно сказываются стерич. факторы, иапр., N-глицил-N-аланиламин превращается в смесь, содержащую 54% глицилалаииамида и 45% аланилглицинамида, N-глицил-N-валиламин – в смесь 94% глицилвалинамида и 6% валилглициниамида. Перегруппировка используется в синтезе циклопептидов, иапр. при превращ. циклодипептидов β-аланина (ф-ла I) в циклотетрапептид:



О перегруппировке имидофосфатов см. *Имидофосфаты*.

Лит Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 15, Tl 1 2, Stuttg, 1974.

Д В. Давыдов

ИМИДОФОСФА́ТЫ, соед. общей ф-лы XYZP=NQ, где X, Y, Z – AlkO, ArO, $N(Alk)_2$, Cl и др.; Q – H, Alk, Ar, AlkCO, RSO_2, $(CH_3)_3Si$ и др. К И. примыкают родственные им соед., напр. имидофосфонаты и имидофосфинаты (соотв. XYRP=NQ и XRR′P=NQ).

По номенклатуре ИЮПАК, И. рассматривают как производные фосфатов, напр.: $(C_2H_5O)_3P{=}NPh$ – триэтил-N-фенилимидофосфат, $(C_2H_5O)_3P{=}NPO(OC_2H_5)_2$ – триэтилдиэтоксифосфорилимидофосфат.

Большинство И., у к-рых X, Y, Z – OR и (или) $N(Alk)_2$, – подвижные бесцв. жидкости (см. табл.). Раств. в орг. р-рителях, ограниченно – в воде; легко гидролизуются при Q = Alk [напр., с образованием $(RO)_2P(O)NHAlk$], медленно – при Q = Ar.

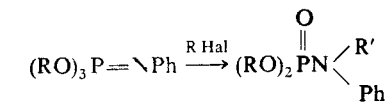
СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ИМИДОФОСФАТОВ

Соединение	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	Хим сдвиг относительно 85%-ной H_3PO_4, м д.
$(C_2H_5O)_3P{=}NCH_3$	70,5 71,5/7,5	1,0018	1,4258	
$(C_2H_5O)_3P{=}NPh$	54 55/10^{-3}	1,0730	1,5015	–6,5
$(C_2H_5O)_3P{=}NP(O)(OC_2H_5)_2$	116 117/0,5	1,1294	1,4358	0
$(C_2H_5O)_3P{=}NSO_2CH_3$	109 110/0,2	1,2170	1,4500	

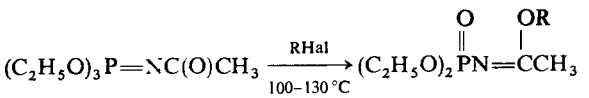
ИК спектры имеют характеристич. полосы поглощения 1325 $см^{-1}$ ($P{=}NCH_3$), 1350–1385 $см^{-1}$ [P=NPh, $P{=}NC(O)CH_3$], 1296–1338 $см^{-1}$ [$P{=}NP(O)XY$], 1321 1390 $см^{-1}$ [$P{=}NSi(CH_3)_3$].

Хим. св-ва И. варьируют в широких пределах и существенно зависят от характера заместителей при атоме P и, в особенности, при атоме N. В случаях, когда Q = Alk или Ar, И. обладают высокой реакционной способностью, к-рая снижается при Q = P(O)XY и RSO_2.

Общее св-во И. при X = OR способность к имид-амидной перегруппировке, к-рая осуществляется при действии электроф. реагентов или при нагр., напр.:

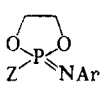


При X = AlkO и Q = RC(O), $R_2P(O)$, $(RO)_2P(S)$ и $(R_2N)_2P(O)$ И. способны к имид-имидной перегруппировке, напр.:



И. при X = AlkO обладают алкилирующей способностью (увеличивается с ростом электроноакцепторности Q), при Q = Alk, Ar легко реагируют с CS_2, напр.:

$$(C_2H_5O)_3P{=}NPh + CS_2 \rightarrow (C_2H_5O)_3P{=}S + PhNCS$$



I

Нек-рые И. общей ф-лы $Cl_3P{=}NQ$ (Q = Ar, Alk) и И., содержащие малые циклы (см., напр., ф-лу I), способны к димеризации по связи P=N.

Наиб. общий метод синтеза И.– действие соответствующих азидов на соед. P(III), напр..

$$(C_2H_5O)_3P + PhN_3 \rightarrow (C_2H_5O)_3P{=}NPh + N_2$$

$$(C_2H_5O)_3P + (C_2H_5O)_2P(O)N_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_2H_5O)_3P{=}NPO(OC_2H_5)_2 + N_2$$

Важный метод синтеза $Cl_3P{=}NQ$ (из него можно получать др. И.)– *Кирсанова реакция*.

Меньшее распространение получил метод синтеза И. путем окислит. иминирования, напр.:

$$ArNNaCl + (RO)_3P \rightarrow NaCl + (RO)_3P{=}NAr$$

Нек-рые И. получают фосфорилированием нитрилов, напр

$$RCH_2CN + PCl_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow Cl_3P{=}NCCl{=}CClR + Cl_3P{=}NCCl_2CCl_2R$$

Известен пример превращ. фосфорильных соед. в И.:

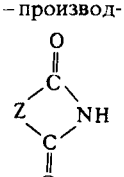
$$(RO)_3PO + ArSO_2NSO \rightarrow (RO)_3P{=}NSO_2Ar$$

Нек-рые фосфорил- и тиофосфорилимидофосфаты проявляют св-ва гербицидов и дефолиантов.

Лит. Фосфазосоединения, под ред. А. В. Кирсанова, К., 1965, Гиляров В. А., «Успехи химии», 1978, т. 78, в. 9, с. 1628–47, Fluck E., Haubold W., в кн. Organic phosphorus compounds, ed. by G. Kosolapoff, L. Maier, v. 6, N. Y., 1973, p. 579–832.

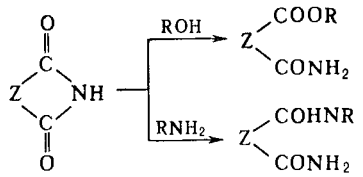
В. А. Гиляров

ИМИ́ДЫ КАРБО́НОВЫХ КИСЛО́Т, соед., содержащие группу —C(O)—NH—C(O)—. Линейные имиды – производные монокарбоновых к-т, напр. $(CH_3CO)_2NH$; их называют также диациламидами. Наиб. значение имеют циклич. имиды (ф-ла I, где Z – орг. остаток) – производные дикарбоновых к-т, напр. *сукцинимид*.



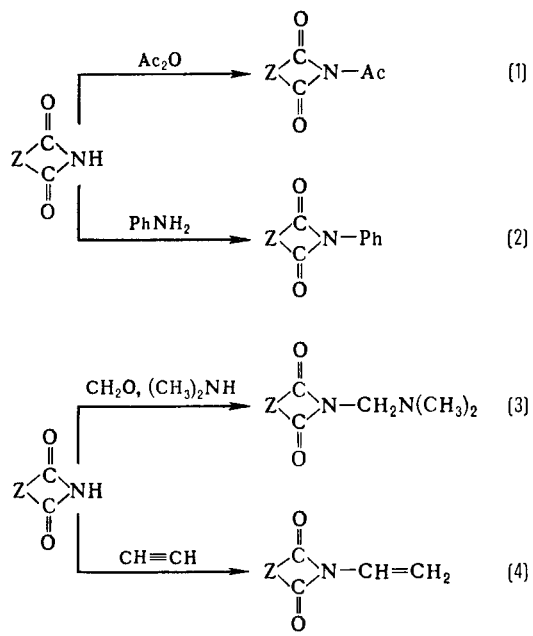
I

Имиды карбоновых к-т (И.) – кристаллич. в-ва. Их физ. св-ва представлены в таблице. Они легко гидролизуются в кислой и щелочной средах до моноамидов дикарбоновых к-т (амидокислот). Алкоголиз приводит к амидоэфирам, аммонолиз и аминолиз – к диамидам:



R = H, Alk

Бóльшая по сравнению с амидами электрофильность карбонильных атомов углерода позволяет И. вступать не только в р-цию Гриньяра, но и в р-ции Реформатского и Виттига, реагировать с ацетиленидом Na. В жестких условиях р-ции протекают по обеим карбонильным группам. Присутствие двух карбонильных групп обусловливает повыш. кислотность И. по сравнению с амидами. И. ацилируются обычными ацилирующими агентами (р-ция 1), обменивают иминную группу при действии ароматич. аминов (2), вступают в р-цию Манниха в качестве кислотного компонента (3), присоединяются по кратным связям (4):



(1)

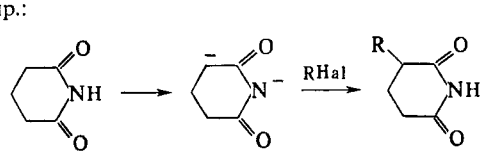
(2)

(3)

(4)

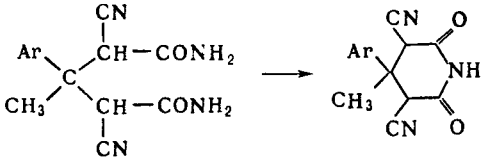
С основаниями И. образуют соли, гидролизующиеся в воде, но устойчивые в спирте. Алкилирование К-соли фталимида алкилгалогенидами и послед. гидролиз – классич. метод синтеза первичных аминов (см. *Габриеля реакция*). В р-ции И. с галогенами или гипогалогенитами образуются N-галогенимиды (напр., N-бромсукцинимид), применяемые в орг. синтезе как источники атомарного или положительно заряженного галогена. В присутствии оснований N-галогенимиды претерпевают перегруппировку Гофмана. Обработка фталимида щелочным гипохлоритом лежит в основе пром. метода получения антраниловой к-ты.

При взаимодействии циклич. И. с избытком $NaNH_2$ образуется дианион, алкилирующийся по α-атому углерода, напр.:



И. исключительно устойчивы к окислению, но легко восстанавливаются комплексными гидридами металлов, водородом в присут. катализаторов или электрохимически, причем циклические образуют, в зависимости от условий, α-гидроксилактамы, лактамы или амины.

Линейные И. получают ацилированием первичных или вторичных амидов ангидридами, галогенангидридами, изопропениловыми эфирами карбоновых к-т или кетенами. Циклич. И. образуются при циклизации азотсодержащих производных дикарбоновых к-т – моноамидов, диамидов, эфироамидов, мононитрилов, напр.:



И. также синтезируют каталитич. окислит. аминированием углеводородов (напр., фталимид – из ксилола), окислением азотсодержащих гетероциклов (напр., сукцинимид – из пиррола), карбонилированием амидов β,γ-неиасыщенных к-т в присут. $Co(CO)_8$ (напр., глутаримид – из амида винилуксусной к-ты).

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ИМИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Имид	Т пл., °С	μ 10^{30}, Кл м (30 °С, диоксан)	pK_a (25 °С)	$\lambda_{макс}$, нм	ν_{CO}, см$^{-1}$
Сукцинимид	125	4 66	9,35	194	1753, 1727
Глутаримид	163	8,59	11,12	204	1742, 1730
Малеинимид	93			216, 223	1770, 1737
Фталимид	241	7,12	9,90	217, 230, 238, 292, 298	1781, 1747
1,8-Нафталимид	299	15,7		214, 232, 333, 342	1702, 1684

Анализ И. осиован иа их превращ. в гидроксамовые к-ты и колориметрич. определении последних, а также на полярографич. восстановлеиии.

Производные И. – вулканизующие агенты, дисперсные красители и пигменты с высокой светопрочностью, регуляторы роста растений, фунгициды, бактерициды, лек. ср-ва. См. также *Полиимиды*.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, с 388–536, Hargreaves M K., Pritchard J G, Dave H R., «Chem Rev», 1970, v 70, № 4, p 439–69

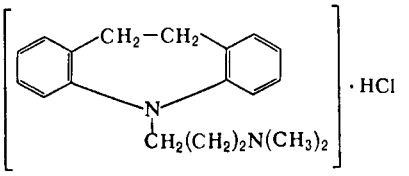
Д В Иоффе

ИМИ́ДЫ МЕТА́ЛЛОВ, соед. общей ф-лы $M_{2/n}NH$, где n – степень окисления металла М. Легко гидролизуются водой, образуя гидроксид металла и NH_3. При нагр. переходят в нитриды металлов или разлагаются на своб. металл, N_2 и H_2. Получают И. м. нагреванием амидов металлов в вакууме при 400–600 °С.

Известно небольшое число И м Наиб. изучен имид лития Li_2NH, к-рый существует в двух кристаллич. модификациях; до 83 °С устойчива форма с тетрагон. решеткой (a = 0,987 нм, b = 0,970 нм, c = 0,983 нм, z = 16; плотн. 1,20 г/см^3), выше 83 °С – с кристаллич. решеткой типа антифлюорита (плотн. 1,48 г/см^3). Получено множество орг. производных И. м, в к-рых атом водорода замещен на орг. радикал.

П И Чукуров

ИМИЗИ́Н (имипрамин, мелипрамин), мол м 316, 88; бесцв. кристаллы; т. пл. 170–174 °С; раств. в воде и этаноле. Получают конденсацией 4,5-дигидробензо[b, f]азепина с 3-(диметиламино)пропилхлоридом в присут. $NaNH_2$ или C_6H_5Li либо с тозиловым эфиром 3-диметиламинопропанола в присут. C_6H_5Li.

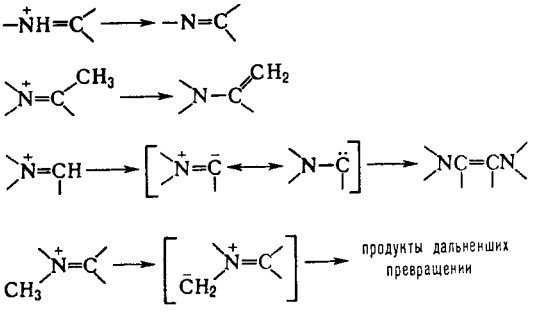


Антидепрессант, оказывает одновременно стимулирующее действие иа центр. нервную систему, улучшает настроение, умеиьшает чувство тоски, двигательную и идеаторию заторможеиность. И. нельзя примеиять в сочетании с ингибиторами моноаминоксидазы или ранее двух недель после их отмены, а также с препаратами щитовидной железы.

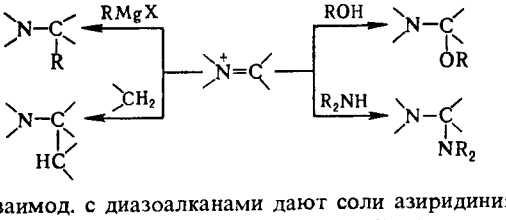
Н И Андреева

ИМИ́НИЕВЫЕ СО́ЛИ (иммониевые соли), содержат в катионе группировку $\overset{+}{N}=C\leftrightarrow N-\overset{+}{C}$. Различают метилениминиевые $\overset{+}{N}=CH_2$, хлориминиевые $\overset{+}{N}=CHCl$ и дихлорметилениминиевые (фосгениминиевые) $\overset{+}{N}=CCl_2$ соли.

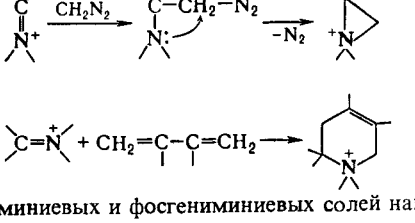
И. с. легко гидролизуются. Под действием оснований депротонируются в зависимости от строения по схемам:



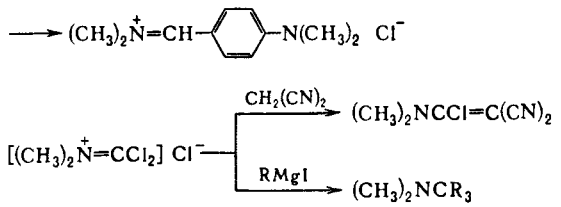
Присоединяют спирты, алкоголяты, амины, образуя α-алкоксиамииы, аминали или соответствующие четвертичные аммониевые соли; с реактивами Гриньяра, алкил- и ариллитиевыми реагентами, соед. с активиой метиленовой группой образуют продукты аминоалкилирования:



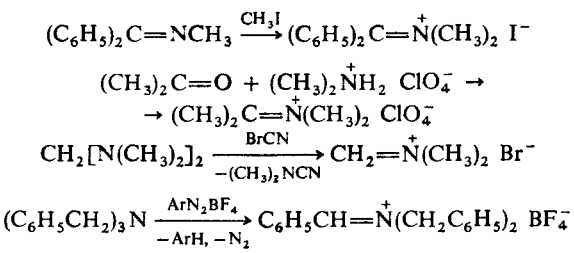
При взаимод. с диазоалканами дают соли азиридиния, а с 1,3-диенами – соли тетрагидропиридиния, напр..



Для хлориминиевых и фосгениминиевых солей наиб. характерно замещение атомов галогена, напр.



Получают И. с. протоинрованием или алкилированием иминов, взаимод. карбонильных соед. с солями вторичных аминов, расщеплением аминалей, амиioацеталей и аминоацилалей, дегидрированием аминов, напр.:



Хлориминиевые соли получают действием $POCl_3$, $COCl_2$, $(COCl)_2$ на амиды, фосгениминиевые – хлорированием производных тиокарбаминовых к-т.

И. с. – интермедиаты в разл. превращениях, напр. в р-циях Вильсмайера, Гаттермана, Манниха, Уги, Хёша; широко используются в синтезе аминосоединений, четвертичных аммоииевых солей, альдегидов, кетоиов, гетероциклов, стероидов. Во мн. случаях проведение р-ций с выделением И. с. улучшает выходы конечных продуктов.

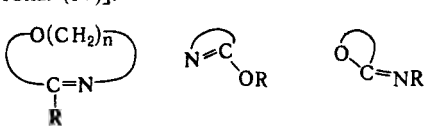
Лит.. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 476–727; Iminium salts in organic chemistry, ed. by H. Böhme, H. G. Viehe, pt 1, N. Y., 1976, p. 631

М. Г. Инджикян.

ИМИНОКСИ́ЛЬНЫЕ РАДИКА́ЛЫ (алкилидениминоксилы, иминокси-радикалы), соед. общей ф-лы $RR'C{=}NO^{\cdot}$, где R,R' – H или орг. остаток; образуются при окислении альдоксимов или кетоксимов. Большинство неустойчиво; в индивидуальном состоянии выделены лишь ди-*трет*-бутил- и диадамантилметилениминоксилы. Неспаренный электрон в И. р. делокализоваи по системе σ-связей. Иногда под термином «И. р.» понимают *нитроксильные радикалы* общей ф-лы $RR'NO^{\cdot}$.

Лит.. Розанцев Э. Г., Шолле В. Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979, с. 228–33.

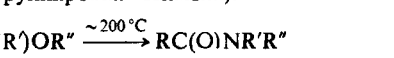
ИМИНОЭФИ́РЫ (имидаты), соед. общей ф-лы $RC(=NR')OR''$, где R и R' – H, Alk, Ar; R'' – Alk, Ar; эфиры имидовых к-т (имидокислот) $RC(=NR')OH$ – неустойчивых изомеров первичных или вторичных амидов карбоновых к-т. Известны также И., в к-рых фрагмент —O—C=N— входит в цикл нолностью [напр., Δ^2-оксазолиины (ф-ла I) и 5,6-дигидро-1,3-оксазины (II)] или частично [эфиры лактимов (III), иминолактоны (IV)].



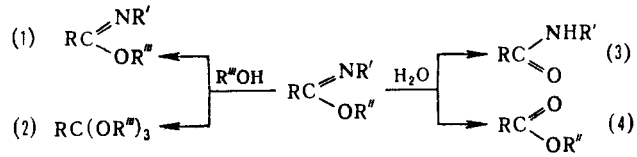
n=2 (I) (III) (IV)

n=3 (II)

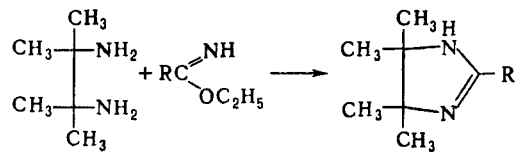
При нагр. О-арилсодержащие И. перегруппировываются в N-ариламиды (перегруппировка Чепмена):



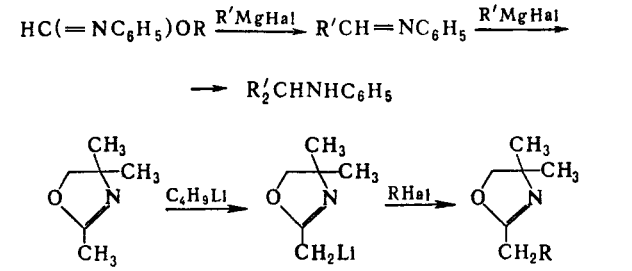
В случае R'' = Alk такая перегруппировка катализируется алкилгалогенидами. Протонироваиие, алкилирование, ацилирование, галогенирование И. обычио осуществляется по атому N. Взаимод. со спиртами приводит к новым И. (ур-ние 1) или к ортоэфирам (2), гидролиз в щелочной среде – к амидам (3), в кислой к сложным эфирам (4):



В реакции с H_2S И. образуют эфиры тионкарбоиовых к-т $RC(S)OR''$, с аминами $R_2''NH$ – амидины $RC(=NR')NR_2''$. С бифункциональными соед. дают гетероциклы, напр.:

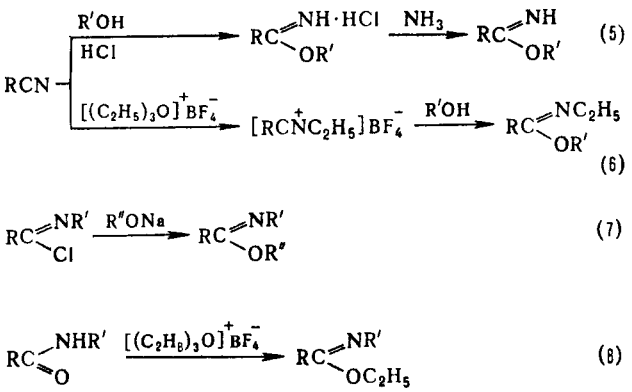


Металлоорг. соед. реагируют с И. по группе C=N или по α-атому H, напр.:



Связь C=N в И. способна участвовать в циклоприсоединении, напр., при взаимод. с кетенами образуются 4-алкокси-2-азетидиноны.

И. получают присоединеиием спиртов или феиолов к нитрилам (р-ция Пиннера) (5), к нитрилиевым солям (6), кетениминам, изонитрилам, а также замещением галогена в имидоилгалогенидах (7), алкилированием амидов (8), аминолизом ортоэфиров, переэтерификацией др. иминоэфиров.



Используются И. в орг. синтезе.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 598–607

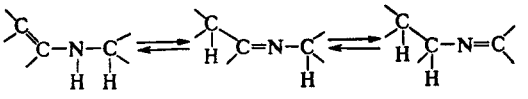
Е. М. Рохлин.

ИМИ́НЫ, N-производные карбонильных соед. общей ф-лы $R'R''C{=}NR$. Различают альдимины (R' – H, R'' – орг. остаток) и кетимины (R' и R'' – орг. остатки).

N-Замещенные И. альдегидов и несимметричных кетонов могут существовать в форме *син-* и *анти*-изомеров; у N-замещенных альдиминов термодинамически более устойчив *анти*-изомер:

син, или Z *анти, или E*

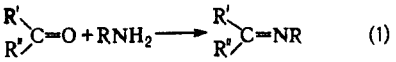
Для И. характерны два вида триадной прототропной таутомерии – имин-иминная и имин-енаминная:



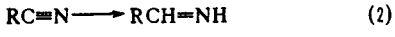
Енамин Имин Имин

И.– осиования, в безводной среде образуют с к-тами и алкилгалогенидами *иминиевые соли*; в присут. водных к-т легко гидролизуются до карбонильных соед.; подобно последним вступают в конденсации типа альдольной и кротоновой; обменивают группу NR при р-ции с аминами; присоединяют соед. с подвижным атомом водорода, а также реактивы Гриньяра; гидрируются до вторичных аминов; окисляются в амиды.

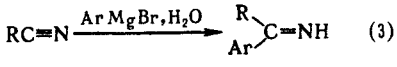
Получают И. конденсацией альдегидов или кетонов с аминами (в случае арилкетонов требуется применение кислотного катализатора, р-ция 1); восстановлением нитрилов комплексными гидридами (напр., триэтоксиалюмогидридом Na, р-ция 2), р-цией нитрилов с металлоорг. соед. (3), а также *Хёша реакцией*, *Штаудингера реакцией*, *Штиглица реакцией*:



(1)



(2)



(3)

И. находят широкое применение в орг. синтезе, особенно в синтезе гетероциклов.

Иногда И. называют гетероциклич. амины с группой NH в цикле, напр. этиленимин, триэтиленимин, гексаметиленимии. См. также *Шиффовы основания*.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 476–727.

М. Г. Инджикян.

ИММЕРСИО́ННЫЕ ЖИ́ДКОСТИ (от позднелат. immersio – погружение), служат для определения показателей преломления *n* кристаллич. и аморфных в-в. Частицы (100–500 мкм) исследуемого в-ва помещают в И. ж. с известными *n* и наблюдают под микроскопом. При равенстве *n* исследуемого в-ва и И. ж. фазовые границы невидимы, при разных *n* на границе двух фаз появляется тоикая светлая полоска (полоска Бекке). Используя иабор И. ж. с известными *n*, определяют *n* твердого в-ва. Кроме *n* с помощью И. ж. можио определять также угол между оптич. осями, число оптич. осей и нек-рые др. кристаллооптич. характеристики. Стаидартный набор И. ж. (*n* 1,408–1,780) включает изоамиловый спирт, легкие погоны иефти и фракцию керосина с т. кип. 220–240 °С, α-хлориафталин, CH_2I_2, насыщ. р-р S в CH_2I_2 и др. И. ж. с промежут. *n* получают смешением неск. жидкостей. И. ж. с $n > 1{,}700$ – р-ры S и As_2S_3 в $ArBr_3$, As_2S_3, AsI_3 и S в CH_2I_2, Se и As_2S_3 в $AsBr_3$. И. ж. с $n < 1{,}408$ – смеси легких фракций иефти и смеси глицерина и спирта с водой и др.

Л. В. Даиюшевский.

ИММОБИЛИЗО́ВАННЫЕ ФЕРМЕ́НТЫ (от лат. immobilis – неподвижиый), препараты ферментов, молекулы к-рых связаиы с матрицей, или иосителем (как правило, полимером), сохраияя при этом полностью или частично свои каталитич. св-ва. И. ф. обычио не раств. в воде; между двумя фазами возможеи обмен молекулами субстрата, продуктов каталитич. р-ции, ингибиторов и активаторов.

Существует иеск. оси. способов иммобилизации фермеитов: 1) путем образования ковалентных связей между ферментом и матрицей; 2) полимеризацией мономера, образующего матрицу, в присут. фермента, к-рый при этом оказывается включенным в сетку полимера – обычно геля; 3) благодаря электростатич. взаимод. противоположно заряженных групп фермента и матрицы; 4) сополимеризацией фермента и мономера, образующего матрицу; 5) связыванием фермента и матрицы в результате иевалентных взаимод. – гидрофобных, с образованием водородных связей и др.; 6) инкапсулированием – созданием около молекул фермеита полупроницаемой капсулы, напр. включением фермента в липосомы; 7) сшиванием молекул фермеита между собой, иапр. глутаровым альдегидом, диметиловым эфиром диимида адипиновой к-ты. Особый случай иммобилизации проведение ферментативных р-ций в двухфазиой системе, когда фермеит находится в водной фазе, а субстраты и продукты р-ции распределяются между орг. и водной фазами, что позволяет в зависимости от коэф. распределения в-в между фазами сдвигать равновесие р-ции в нужную сторону; диспергирование фаз увеличивает пов-сть их раздела и тем самым улучшает доступ субстрата к ферменту.

Среди способов иммобилизации наиб. распространение получили ковалентное связывание фермента с матрицей и включение фермента в гель. В первом случае в качестве матрицы обычно используют целлюлозу, декстраиовые гели (сефарозу, агарозу), микропористые стекла или кремнеземы, а также синтетич. полимеры. Матрицу при ковалентной иммобилизации ферментов обычно предварительно активируют, обрабатывая, напр., бромциаиом, азотистой к-той или цианурхлоридом. Благодаря этому она становится носителем активных группировок, к-рые способны вступать в р-цию сочетания, взаимод. с группами NH_2, OH, COOH. Во втором случае в качестве гелеобразующего полимера используют полиакриламид.

На практике иммобилизация часто осуществляется одиовременно иеск. способами. Так, при фиксации ферментов ковалентными связями между их молекулами и матрицей обычно возникают также нековалентные взаимодействия. Известны способы предварит. хим. модификации молекул фермента низкомол. в-вами или р-римыми полимерами, имеющими заряженные группировки, что изменяет у таких модифицир. белков электростатич. заряд молекулы и позволяет достаточно прочио сорбировать их на иоиообменных смолах. При всех типах иммобилизации матрица, взаимодействуя с ферментом, может инактивировать последний или создавать пространств. затруднения для доступа субстрата к активному центру. При ковалентиом связывании фермента для предотвращения отрицат. влияния матрицы между ией и молекулой фермента вводят разобщающую цепь атомов – спейсер (наз. также «вставкой» или «ножкой»). Кроме того, часто стремятся использовать для иммобилизации гидрофильные матрицы, создающие вблизи фермента более естеств. микроокружение.

При иммобилизации ферментов необходимо, чтобы активные группы матрицы ие блокировали каталитич. центр фермента, а условия иммобилизации ие приводили к потере его активности. Определенные ограничения иа способ иммобилизации налагают и особенности субстрата. Так, в случае высокомол. субстратов иельзя использовать методы инкапсулирования или включеиия фермента в гель. Если матрица несет иа себе заряды, то заряд субстрата влияет на кинетич. параметры р-ции: разиоименные заряды иа носителе и субстрате увеличивают скорость р-ции, катализируемой И. ф., одноименные заряды ее снижают и м. б. причиной полной потери активности препарата. Заряды носителя и субстрата влияют также иа величину pH, при к-рой скорость ферментативной р-ции максимальиа.

Важиую роль играет распределение субстрата между фазами И. ф. и р-ра. Ограниченная доступность субстрата к активиому центру фермента может привести к изменению специфичности последнего. Особенно это характерио для высокомол. субстратов, к-рые из-за малого коэф. диффузии медленно переходят в фазу И. ф., что приводит к относит

увеличению скоростей др. р-ций с участием субстратов меньших размеров. В нек-рых случаях возможно также изменение направления р-ции Так, фермент эндополигалактуроназа, катализирующий расщепление полигалактуроновой к-ты в середине молекулы, после иммобилизации отщепляет низкомол. фрагменты от концов молекулы. Существ. влияние на кинетику р-ций, катализируемых И. ф., оказывают два диффузионных барьера – внешний и внутренний. Первый обусловлен наличием тонкого неперемешиваемого слоя р-рителя вокруг частицы И. ф. (слоя Нернста). Толщина этого слоя зависит от скорости перемешивания. Поэтому увеличение последней или скорости тока р-ра в колонке с И. ф. увеличивает скорость ферментативной р-ции. Внутр. диффузионный барьер возникает вследствие ограничения своб диффузии субстрата внутри сетки полимерной матрицы.

Иммобилизация ферментов создает ряд преимуществ. К ним относятся: более высокая стабильность ферментных препаратов, возможность их удаления из реакц. среды и его повторного использования, а также возможность создания непрерывных процессов на ферментных колонках. Важное значение имеет относит. стабильность И. ф. к денатурирующим воздействиям – нагреванию, действию агрессивных сред, автолизу и др. Последнему подвержены протеолитич. ферменты Иммобилизация разобщает молекулы этих ферментов и полностью исключает такой процесс. Благодаря этому удалось изучить механизм образования протеолитич. фермента пепсина из его предшественника пепсиногена (при этом от последнего отщепляется пептид, состоящий из 42 аминокислотных остатков). Было показано, что эта р-ция катализируется самим пепсином.

И. ф. применяют в произ-ве L-аминокислот, 6-аминопенициллановой к-ты, из к-рой получают полусинтетич. пенициллины, в синтезе преднизолона, для удаления лактозы из продуктов питания, используемых больными с лактазной недостаточностью, в изготовлении ферментных электродов для экспресс-определения мочевины, глюкозы и др. в-в, для создания аппаратов «искусств. почка» и «искусств. печень», для удаления эндотоксинов, образующихся в процессе заживления ран и ожогов, при лечении нек-рых онкологич. заболеваний и др. Большое значение приобрели в клинич. и лаб. практике иммуноферментные методы анализа, в к-рых также используются И. ф.

Лит Иммобилизованные ферменты Современное состояние и перспективы, под ред И В Березина, т 1–2, М, 1976, Козлов Л В, «Биоорганическая химия», 1980, т 6, № 8, с 1243–54, Введение в прикладную энзимологию Иммобилизованные ферменты, под ред И В Березина, К Мартинека, М, 1982, Трнвен М, Иммобилизованные ферменты Вводный курс и применение в биотехнологии, М, 1983 *Л В Козлов*

ИММУНОГЛОБУЛИ́НЫ (Ig), группа близких по хим. природе и св-вам глобулярных белков позвоночных животных и человека, к-рые обычно обладают св-вами антител, т.е. специфич способностью соединяться с *антигеном*, к-рый стимулирует их образование.

И. продуцируются В-лимфоцитами и находятся либо в своб. виде в крови и нек-рых др жидкостях организма, либо в виде рецепторов на поверхностных мембранах клеток. Семейство И у высших позвоночных включает в себя неск. классов; у человека их известно пять (G, M, A, D, E). Классы И. делятся на подклассы. Молекулы И. симметричны. Они построены из «легких» (ок. 220 аминокислотных остатков) и «тяжелых» (450–600 аминокислотных остатков) полипептидных цепей (соотв. L- и H-цепи), скрепленных дисульфидными связями и нековалентными взаимодействиями (см., напр., на рис. 1 схему строения IgG). В антителах человека обнаружено два вида легких цепей ($\varkappa$ и λ) и пять видов тяжелых цепей (γ, μ, α, δ и ε), отличающихся аминокислотной последовательностью При обозначении И. в ниж. индексах греческих букв цифры показывают, сколько цепей содержится в молекуле. Тяжелые цепи, характерные для каждого из классов и подклассов И, содержат по одному или более олигосахаридному фрагменту.

Легкие и тяжелые пептидные цепи каждого класса И. построены из двух осн. областей – в а р и а б е л ь н о й (имеет разл. аминокислотный состав) и п о с т о я н н о й. Вариабельная область тяжелых цепей кодируется тремя разными сегментами ДНК (V, J и D), а легких – двумя (V, J). Причем в геноме В-лимфоцитов разл. V-сегментов содержится ок 400, J-сегментов – 4 и D-сегментов – 12. Сочетание этих сегментов в разл. комбинациях позволяет составить участок ДНК (ген), кодирующий более чем 20 000 вариабельных областей. Эти гены, в свою очередь, претерпевают дополнит. изменения в своих нуклеотидных последовательностях и присоединяются к разл. участкам ДНК, кодирующим постоянные области. В результате этого возникает возможность образования миллионов разных генов, ответственных за синтез антител. Длина вариабельных областей отличается у разных

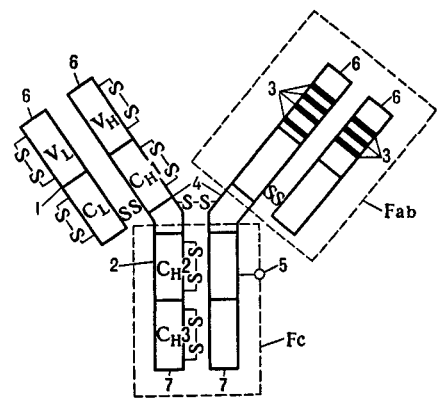


Рис 1 Схема строения иммуноглобулина G 1 – легкая цепь; 2 – тяжелая цепь, 3 – гипервариабельные участки, 4 – шарнирная область, 5 – остаток олигосахарида, 6 – N-концы, 7 – С-концы, V_L и V_H – соотв вариабельные домены легкой и тяжелой цепей, C_H1, C_H2 и C_H3 – постоянные домены тяжелой цепи, пунктиром обведены Fab- и Fc-фрагменты

антител из-за вставок и делеций (потери одного из внутр. участков в сегментах); в среднем она равна у легких цепей 108, а у тяжелых 120 аминокислотным остаткам. Осн. различия между вариабельными областями антител разной специфичности сосредоточены в определенных положениях полипептидной цепи – т. наз. г и п е р в а р и а б е л ь н ы х у ч а с т к а х; их четыре в тяжелых и три в легких цепях. Эти участки (за нек-рыми исключениями) принимают участие в контакте с антигеном, что и определяет специфичность антител. Постоянные области цепей И. кодируются одним геном (для каждого класса и подкласса). Молекулы И. связанные с пов-стью лимфоцитов, имеют дополнит. гидрофобные «хвосты» на С-концах тяжелых цепей, к-рые встроены в мембраны клеток. Пептидные цепи И. и ряда белков клеточных мембран (антигены гистосовместимости, рецепторы для антигенов Т-лимфоцитов) по своей первичной структуре сходны между собой, что указывает на общее эволюционное происхождение всех этих белков.

Отрезки легких и тяжелых цепей И. примерно в 110 аминокислотных остатков свернуты в относительно независимые компактные глобулы (домены), каждый из к-рых содержит один дисульфидный мостик; легкие цепи содержат два домена (вариабельный и постоянный), тяжелые – четыре или пять (в зависимости от класса И.), один из к-рых вариабельный. По данным рентгеноструктурного анализа, осн. тип укладки цепи в доменах соответствует антипараллельной β-структуре (см. *Белки*).

Посредине тяжелых цепей И. имеется т. наз. шарнирная область с межцепьевыми дисульфидными связями (у IgG и IgA между первыми и вторыми доменами; на рис. 1 – между C_H1 и C_H2), длины к-рых неодинаковы у разных подклассов этих белков. Шарнирная область чувствительна к протеолитич. ферментам. При расщеплении ими (напр., папаином) И. распадается на два идентичных Fab-фрагмента и один Fc-фрагмент. Fab-Фрагмент слагается из четырех доменов. Два из них принадлежат легкой цепи, два других – N-концу

тяжелой цепи. Fab-Фрагменты сохраняют способность к связыванию с антигеном. Fc-Фрагмент состоит из четырех или шести доменов двух тяжелых цепей и определяет такие св-ва И., как связывание им *комплемента*, возможность проникать через плаценту, присоединяться к клеткам и фиксироваться в коже. Благодаря высокой подвижности в шарнирной области, Fab- и Fc-фрагменты обладают определенной свободой вращения относительно друг друга. Такая гибкость позволяет молекулам И. оптимально присоединяться к антигенам, имеющим разное пространств. строение.

Область, контактирующая с антигеном (паратоп, или активный, антигенсвязывающий центр), располагается на N-конце Fab-фрагментов: она представляет собой более или менее глубокую полость, стенки к-рой сформированы аминокислотными остатками гипервариабельных участков легкой и тяжелой цепей. У антител, связывающих белки и полисахариды, в полость может входить до 6–7 остатков аминокислот или моносахаров. У молекул IgG, IgD, IgE и IgA (молекула IgA построена подобно молекуле IgG) 2 активных центра, у молекул IgM – 10.

Комплекс с антигеном образуется в результате нековалентных взаимод., характер к-рых может варьировать в зависимости от специфичности антитела. Сила связывания с антигеном увеличивается на неск. порядков, если молекула антитела реагирует сразу двумя (или более) областями связывания с неск. детерминантами одной молекулы антигена.

Каждая молекула IgG (осн. класса И. у человека) состоит из двух идентичных легких и двух тяжелых цепей ($\varkappa_2\gamma_2$ или $\lambda_2\gamma_2$). При расщеплении папаином молекула IgG распадается на три части – два идентичных Fab-фрагмента и один Fc-фрагмент. Антитела IgM [$(\varkappa_2\mu_2)_5$ или $(\lambda_2\mu_2)_5$] – эволюционно наиб древние И.; они синтезируются на первых стадиях иммунной р-ции Их молекулы состоят из пяти субъединиц (рис. 2), напоминающих молекулу IgG и соединенных друг с другом дисульфидными связями (такие И. наз. полимерными) Каждая молекула IgM имеет по одной

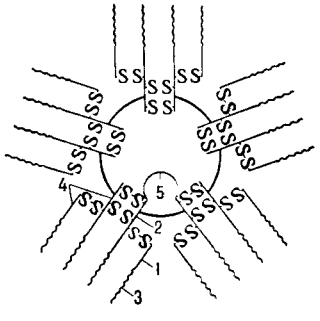


Рис 2 Упрощенная схема строения иммуноглобулина М 1 легкая цепь, 2 тяжелая цепь, 3 вариабельная область, 4 постоянные области легкой и тяжелой цепей, 5 J-цепь

J-цепи (мол. м. ок. 15000), к-рая присоединена дисульфидными связями к тяжелым цепям и участвует в образовании молекулы IgM из субъединиц

Для IgA [$(\varkappa_2\alpha_2)_n$ или $(\lambda_2\alpha_2)_n$] характерна способность проникать в разл. секреты слюну, молозиво, слезы, кишечный сок. В состав IgA кроме J-цепи входит также еще одна пептидная цепь с мол. м. ок 60000 (т. наз. секреторный компонент), к-рая образуется в эпителиальных клетках и присоединяется к молекуле IgA дисульфидными связями. Молекулы минорных классов И – IgD ($\varkappa_2\delta_2$ или $\lambda_2\delta_2$) и IgE ($\varkappa_2\varepsilon_2$ или $\lambda_2\varepsilon_2$) – по общей структуре сходны с молекулами IgG. Вместе с субъединицами IgM молекулы IgD чаще других И. обнаруживаются на пов-сти В-лимфоцитов, где выполняют ф-ции антигенных рецепторов Молекулы IgE, расположенные на пов-сти тучных и базофильных клеток, также являются рецепторами для антигенов После присоединения к ним антигена (аллергена) происходит выбрасывание из этих клеток гистамина и серотонина, вызывающих аллергич р-цию

На иммунизацию организм отвечает синтезом очень неоднородной популяции антител, молекулы к-рых могут сильно отличаться друг от друга по сродству к антигену. Такая неоднородность объясняется участием в иммунном ответе очень большой популяции В-лимфоцитов, каждый из к-рых синтезирует лишь одну разновидность молекул антител. С помощью техники гибридом (гибридные клетки, получаемые слиянием злокачественных и нормальных антителобразующих клеток лимфоцитов) удается получить в больших кол-вах однородные моноклональные антитела, к-рые широко используют в качестве высокоспецифич. реагентов для обнаружения, локализации и выделения разл. в-в, а также для диагностики и лечения нек-рых заболеваний. Гомог. И. накапливаются в больших кол-вах в крови и моче больных при ряде злокачеств. поражений лимфоцитов (т. наз. миеломные И.).

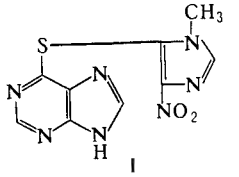
Выделение чистых И. проводится с помощью ионообменных смол с послед. гель-фильтрацией. Для мн. целей используют препараты миеломных И., особенно минорных классов. Антитела выделяют с помощью иммуносорбентов – фиксированных на нерастворимых носителях (напр, целлюлозе) антигенов. Обнаружение и количеств. определение И. разных классов проводят иммунологич. методами с помощью соответствующих антисывороток. Для определения кол-ва антител используют методы преципитации (иммунная р-ция осаждения антигена антителом), агглютинации (взаимод. антитела с двумя клетками), нейтрализации бактерий и вирусов и др. Широкое распространение получают радиоиммунные и ферментно-иммунные методы, обладающие исключительно высокой чувствительностью и позволяющие определять очень малые кол-ва антител (или антигенов) в смесях с др. в-вами.

Лит Незлин Р С, Строение и биосинтез антител, М, 1972, Иммуноглобулины, под ред Г Литмена и Р Гуда, пер с англ, М, 1981, Структура и функции антител, под ред Л Глинна и М Стьюарда, пер с англ, М, 1983, Незлин Р С, Биологические мембраны, т 4, М, 1987, с 341-65, Иммунология, пер с англ, т 1, М, 1987

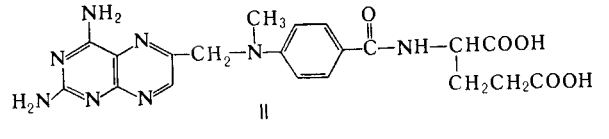
Р С Незлин

ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИЕ СРЕ́ДСТВА (иммунотропные ср-ва), влияют на ф-цию иммунной системы и используются для коррекции нарушений иммунитета. Различают иммунодепрессанты (иммунодепрессоры) и иммуностимуляторы (адъюванты). Деление условно, т. к. действие лек. ср-ва зависит от условий его применения (дозы, режима введения и т. д.), а также от исходного состояния иммунной системы. Нек-рые И. с. разнонаправленно влияют на отдельные звенья системы иммунитета

К иммунодепрессантам относятся антиметаболиты пуриновых и пиримидиновых оснований нуклеиновых к-т, напр. 6-меркаптопурин и его аналог азатиоприн (имуран, ф-ла I); стероидные гормоны – гидрокортизон, преднизолон (см. *Кортикоиды*) и 9α-фтор-16α-метилпреднизолон (дексаметазон); противоопухолевые препараты – *циклофосфан* и антагонист фолиевой к-ты метотрексат (II), для к-рых подавление р-ций иммунитета – побочный эффект; антилимфоцитарные сыворотки и нек-рые прир. соед., напр. цикло-



I



II

спорин А циклич полипептид, продуцируемый нек-рыми видами грибов

Иммунодепрессанты применяют преим для угнетения иммунологич. р-ции отторжения трансплантанта при пере

садках органов и тканей, а также для лечения аутоиммунных заболеваний (ревматоидный артрит, аутоиммунная гемолитич. анемия, системная красная волчанка и др.).

Нек-рые лекарства, не относящиеся к И. с., также обладают иммуиодепрессивиыми св-вами, для выявления к-рых сформировалась новая область фармакологии и токсикологии – иммунотоксикология.

К иммуностимуляторам относятся разл. биол. продукты и синтетич. в-ва. В числе первых – бактерии, напр. вакцина БЦЖ и Corynebacterium parvum; продукты, выделенные из бактерий и грибов (продигиозан, пирогенал и др.) и их синтетич. аналоги, напр. N-ацетилмурамил-L-аланил-D-изоглютамин (мурамил дипептид); препараты нуклеиновых к-т, напр. нуклеинат Na и синтетич. полинуклеотиды (полиинозинполицитидиловая к-та – поли-И-поли-Ц); разл. фракции, выделенные из вилочковой железы, напр. тимозин, тималин, Т-активин, их синтетич. аналоги; фактор, получаемый из костиого мозга, – В-активин; интерферон и интерфероногены, напр. тилорон.

Среди синтетич. иммуностимуляторов – *дибазол, левамизол*, производные пиримидина: 4-метил-5-гидроксиметилурацил (пеитоксил) и 6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дион (метилурацил); производные 9-флуоренона, напр. 2,7-*бис*-[2-(диэтиламино)этокси]-9-флуоренон и др.

Иммуностимуляторы применяют для повышения резистентности организма преим. при хронич. заболеваниях, опухолях, иммунодефицитных состояниях.

Лишь немногие иммуностимуляторы получили широкое применение в медицине. Это связано с побочными и токсич. эффектами, недостаточной стандартностью, а также непостоянством стимулирующего эффекта (напр, широко используемый в медицине левамизол при определенных условиях действует не как иммуностимулятор, а как иммунодепрессант).

В наст время наряду с поиском иммуностимуляторов, усиливающих иммунный ответ на прир. антигены, интенсивно разрабатывается получение искусств. антигенов и вакцин, сочетающих в своей структуре антигенную детерминанту (иммуноген) и макромол. носитель. В качестве носителя используют сополимеры винилпиридина и аминокислот, декстраны, монополисахариды и др. Определенные перспективы в качестве иммуностимуляторов имеют *интерлейкины*.

Лит Ковалев И Е., Сергеев П В, Введение в иммунофармакологию, Каз, 1972, Петров Р В, Хаитов Р М, Атауллахаиов Р И, Иммуногенетика и искусственные антигены, М, 1983, Иммуносупрессивная химиотерапия, под ред Д Нелиуса, пер с нем, М, 1984, Лазарева Д Н, Алехин Е К, Стимуляторы иммунитета, М, 1985, Химия и биология иммунорегуляторов, под ред Г И Чипенса, Рига, 1985

И Е Ковалев

ИММУНОХИ́МИЯ, изучает на мол. уровне механизмы иммунитета (способность организма защищать собственную целостность, в т. ч. невосприимчивость к инфекц. заболеваниям и биол. индивидуальность), а также компоненты, участвующие в иммунном ответе. К последним относятся: *антигены* – биополимеры (гл. обр. белки и полисахариды, а также их синтетич аналоги), вызывающие развитие иммунного ответа, в т ч аллергию, антитела – белки, вырабатывающиеся в организме в ответ на воздействие антигена (см *Иммуноглобулины*), *комплемент* система из ряда сывороточных белков, участвующая в иммунном ответе, рецепторы лимфоидных и др клеток иммунной системы (напр, моноядерных фагоцитов), а также продуцируемые этими клетками в-ва, регулирующие иммунный ответ.

Попытки проанализировать хим. сущность иммунного ответа сделаны еще в кон 19 нач. 20 вв. При этом были получены первые сведения о том, что в качестве антигенов могут выступать белки или полученные синтетич путем комплексы белка с низкомол соед, в этот же период С Аррениус и Т. Мадсен предложили объяснение хим механизма р-ции антигена с антителом. В 30 50-е гг 20 в благодаря фундам. исследованиям К Ландштейнера, М Гейдельбергера, Дж. Маррака и др были заложены основы совр. И. получены важные данные по химии прир. и синтетич. антигенов, определена иммуноглобулиновая природа антител и разработаны препаративные методы их выделения в чистом виде.

Важнейшие достижения И. в послед. период – определение строения иммуноглобулинов (1958–59; Р. Портер, Д. Ж. Эдельман); детальное выяснение механизма р-ции антигена с антителом; выяснение строения генов, кодирующих две осн. полипептидные цепи иммуноглобулинов и изучение механизмов транскрипции этих генов (1976; С. Танегава); выделение в высокоочищенном виде матричных РНК, на к-рых происходит синтез двух типов полипептидных цепей иммуноглобулиов; исследование всех этапов трансляции полипептидных цепей иммуноглобулинов, внутриклеточной сборки молекул иммуноглобулинов и их секреции клетками; определение строения участков молекул иек-рых белковых и полисахаридных антигенов (детерминантных групп), к-рые взаимод. с антителами и участвуют в индукции синтеза антител; выяснение строения антигенсвязывающих рецепторов лимфоцитов и кодирующих их генов; определение хим. строения и биохим. св-в компонентов системы комплемента и детальное изучение механизма активации системы комплемента при участии антигена и антитела (классич. путь активации) и без участия указанных в-в (альтернативный путь активации); выяснение строения ряда белков и пептидов (напр., *интерлейкинов, интерферонов*), продуцируемых клетками иммунной системы (лимфоцитами и макрофагами) и участвующих в иммунном ответе (т. наз. лимфокинов).

Важное направление в И. – изучение хим. строения рецепторов, посредством к-рых лимфоидные клетки специфически взаимод. с антигеном. Эта р-ция обусловливает синтез антител, специфичных для данного антигена, и появление особой категории лимфоцитов, ответственных за р-ции клеточного иммунитета (иммунитет, опосредованный клетками иммунной системы). Показано, что антигенные рецепторы лимфоцитов, происходящих из костного мозга (В-лимфоциты), имеют иммуноглобулиновую природу и отличаются от сывороточных иммуноглобулинов лишь иебольшим участком своих тяжелых полипептидных цепей, встраивающихся в цитоплазматич. мембрану этих клеток. После активации В-лимфоцитов антигеном при участии ряда медиаторов (напр., интерлейкинов, интерферонов) эти клетки приобретают способность продуцировать антитела.

Антигенные рецепторы лимфоцитов из вилочковой железы (Т-лимфоциты) отличаются по своему строению от подобных рецепторов иммуноглобулинов; кодирующие их гены локализуются в иных хромосомах и имеют др. строение, чем гены иммуноглобулинов и рецепторов В-лимфоцитов. Важное значение имеют данные о существовании сходных принципов структурной организации антигенсвязывающих центров рецепторов Т- и В-лимфоцитов. Эти данные, а также факты, свидетельствующие о наличии антигенных рецепторов на нелимфоидных клетках (макрофагах, фибробластах), служат научной основой для понимания эволюц происхождения иммунной системы и происхождения генов, кодирующих антигенсвязывающие центры антител и рецепторов лимфоцитов. На основании сравнит. изучения антигенных рецепторов лимфоцитов и др. клеток можно заключить, что все многообразие генов, кодирующих распознающие участки этих рецепторов, возникло из одного древнего семейства генов.

Успехи в развитии И. позволили создать в 1975 принципиально новую биотехнологию произ-ва высокооднородных в хим и иммунологич. отношениях антител (С. Мильштейн, Г. Келер), названных моноклональными. Углубленное изучение строения антигенов послужило основой для создания синтетич. аналогов антигенных детерминиант и их использования для разработки биотехнологии синтетич. вакцин. Применение моноклональных антител и синтетич. антигенов позволяет создавать эффективные методы иммунодиагностики, напр, таких массовых инфекц. заболеваний, как СПИД Широкое применение получили моноклональные антитела (в виде т наз. иммуносорбентов) для извлечения

из сложных смесей разнообразных биологически активных продуктов, напр. гормонов и ферментов. Эти и др. методы, основанные на р-ции антиген–антитело, нашли широкое применение практически во всех областях совр. биологии, а также в медицине и ветеринарии.

Лит.: Кэбот Э., Мейер М., Экспериментальная иммунохимия, пер. с англ., М., 1968; Кульберг А. Я., Молекулярная иммунология, М., 1985; Фримель Х., Брок И., Основы иммунологии, пер. с нем., М., 1986.

А. Я. Кульберг.

ИМПЕДА́НСНЫЙ МЕ́ТОД (англ. impedance, от лат. impedio – препятствую), метод исследования *двойного электрического слоя*, механизма и кинетики процессов на границе электрод–электролит. Основан на измерении полного сопротивления (импеданса) электрохим. ячейки и зависимости этого сопротивления от частоты перем. тока. Ячейка включает исследуемый и вспомогательный электроды, между к-рыми находится электролит. Такие ячейки электрически эквивалентны определенным электрич. цепям – т. наз. электрохим. цепям перем. тока. Элементы этих цепей (или их сочетания) количественно описывают отдельные св-ва исследуемых ячеек. Так, при моделировании последних емкость двойного электрич. слоя представляют в виде емкости, не зависящей от частоты тока (до частот $\sim 10^6$ Гц); сопротивление электролита и процесс переноса заряда в виде активных сопротивлений; диффузию реагирующих частиц и продуктов р-ции – в виде электрич. цепи из сопротивлений и емкостей со сдвигом фаз между током и напряжением 45° (т. наз. диффузионного импеданса, или импеданса Варбурга).

Анализируя измеренные зависимости импеданса от частоты тока, находят соответствующие электрохим. цепи перем. тока с помощью спец. электротехн. методов построения эквивалентных линейных электрич. цепей (в к-рых напряжение и ток связаны линейной зависимостью). Учитывая электрич., термодинамич. и кинетич. параметры электрохим. ячеек, составляют и решают (с применением ЭВМ) ур-ния, связывающие измеряемые величины (частота перем. тока, импеданс) с параметрами элементов электрохим. цепи. Находя последние, определяют св-ва двойного слоя, токи обмена и коэф. переноса электродных процессов, коэф. диффузии реагирующих частиц и т. д.

Измерения импеданса проводят при наложении напряжения малой амплитуды (неск. мВ), в пределах к-рой для электрохим. ячейки характерно линейное соотношение между током и напряжением. Диапазон используемых частот велик – от долей Гц до неск. МГц. Импеданс электрохим. ячейки равен сумме импедансов границ: исследуемый электрод–электролит, вспомогат. электрод–электролит и сопротивления электролита. Для определения импеданса границы исследуемый электрод–электролит обычно используют вспомогат. электрод со столь большой пов-стью, чтобы его импедансом можно было пренебречь, в случае систем с твердыми электролитами измерения проводят с двумя идентичными электродами. Плотность перем. тока должна быть равномерно распределена по пов-сти исследуемого электрода, чтобы исключить влияние неравномерной поляризации на зависимость определяемого импеданса от частоты тока. Для измерения активной и реактивной составляющей импеданса применяют мостовые (компенсационные) методы; модуль импеданса и угол сдвига фаз между током и напряжением устанавливают фазочувствит вольтметрами.

И. м. один из осн. способов исследования двойного электрич. слоя на твердых электродах, когда невозможны прямые измерения поверхностного натяжения. Этим методом можно определять такие важные электрохим. константы, как потенциалы нулевого заряда металлов. Он широко используется при исследовании сложных многостадийных электродных процессов, для изучения электрохим. и физ. процессов в твердых электролитах и полупроводниках.

Лит. Графов Б. М., Укше Е. А., Электрохимические цепи переменного тока, М., 1973; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику, 2 изд., М. 1983

Д. И. Лейкис

ИМПУЛЬСНЫЙ РАДИО́ЛИЗ, метод исследования быстрых хим. р-ций и их короткоживущих продуктов (время жизни от 10^{-1} до 10^{-12} с) при воздействии на в-во коротким импульсом ионизирующего излучения. Чаще всего используют импульсы электронов высоких энергий (от ~0,5 до 30–40 МэВ), реже – рентгеновского излучения; иногда применяют импульсы тяжелых заряженных частиц (напр., протонов). Длительность импульсов 10^{-3}–$2 \cdot 10^{-11}$ с. В качестве источников импульсного излучения наиб. распространены линейные электронные ускорители, сильноточные и высоковольтные ускорители; применяются также рентгеновские трубки, электронные импульсные трансформаторы и др.

Для регистрации короткоживущих частиц, образующихся в результате р-ции, используют оптич. (спектрографич., спектрофотометрич., методы люминесценции и светорассеяния) и электрич. (кондуктометрич. и полярографич.) методы, а также метод ЭПР. Наивысшее разрешение используемых эксперим. установок составляет 10^{-11} с при оптич. методе регистрации, $6 \cdot 10^{-11}$ с при электрич. методе и $\sim 10^{-8}$ с при ЭПР-регистрации. Чаще всего применяют спектрофотометрич. метод.

В зависимости от длительности импульса и временно́го разрешения различают установки микро-, нано- и пикосекундного диапазонов. В типичной установке микросекундного диапазона пучок зондирующего света от непрерывного источника (обычно ксеноновой лампы) пропускают через ячейку с в-вом; под действием импульса ионизирующего излучения в в-ве возникают короткоживущие частицы, вследствие чего изменяется интенсивность светового потока. Измененный световой поток фокусируется на щель монохроматора, к-рый выделяет поток определенной длины волны, преобразуемый фотоприемником (фотоумножителем – для УФ и видимой областей спектра или фотодиодом для ИК области) в электрич. сигнал, регистрируемый осциллографом. Таким образом получают кривую изменения оптич. плотности во времени. Оптич. спектр поглощения строится путем снятия неск. кривых при разл. длинах волн. При работе с радиоактивными или легко разлагающимися в-вами обычно применяют электронно-оптич. преобразователи, позволяющие получать спектр (или часть спектра) короткоживущей частицы, а также сведения о кинетике р-ции этой частицы при действии на в-во одного импульса.

Главная особенность установок наносекундного диапазона использование в качестве источников зондирующего света импульсных ламп, что позволяет увеличить отношение сигнал·шум. В установках пикосекундного диапазона часто применяют стробоскопич. технику, а также черенковское излучение, генерируемое импульсом электронов. В последние годы создаются, как правило, автоматизир. установки, управляемые с помощью ЭВМ.

И. р. позволяет осуществить ионизацию и возбуждение молекулы или атома, разорвать любую хим. связь, тем самым получить практически любые короткоживущие частицы и изучить быстрые р-ции их превращений. К недостаткам следует отнести сложность и высокую стоимость эксперим техники.

И. р. используют для изучения сольватир. и предсольватир. электронов, своб. радикалов, ион-радикалов, карбанионов, карбкатионов, ионных пар, ионов металлов, возбужденных молекул и атомов, для исследования кинетики быстрых р-ций, туннелирования электронов в конденсир. фазе, переноса протонов, передачи энергии возбуждения, хим. поляризации электронов и т. п., а также для выяснения механизма радиационно-хим., радиационно-физ. и радиобиол. процессов.

Метод разработан в 1960 независимо тремя группами исследователей: Р. Мак-Карти и А. Мак-Локланом (Великобритания), М. Матесоном и Л. Дорфманом (США), Дж. Кином (Великобритания).

Лит. Импульсный радиолиз и его применение, М., 1980. Пикаев А. К., Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы, М. 1985, с. 201–36

А. К. Пикаев

ИМПУЛЬСНЫЙ ФОТОЛИЗ, метод исследования быстрых хим. р-ций и их короткоживущих продуктов (время жизни от с до 10^{-12} с). Основан на возбуждении молекул коротким световым импульсом и регистрации образующихся возбужденных состояний молекул и короткоживущих продуктов их превращений. В качестве источников света используют: импульсные лампы с излучением в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах (время вспышки 10^{-6} 10^{-3} с, энергия излучения до 10^3 Дж); импульсные лазеры с модулир. добротностью, дающие узкие спектральные линии с возможностью перестройки длины волны – обычно жидкостные лазеры на орг. соед. или газовые эксиплексные лазеры (длительность импульса 10^{-8} 10^{-7} с, энергия импульса 10^{-3}–1 Дж); импульсные лазеры с синхронизацией мод (длительность импульса 10^{-12} 10^{-11} с, энергия импульса 10^{-5} 10^{-3} Дж). Необходимая энергия возбуждающего импульса в области поглощения исследуемого в-ва составляет от 10^{-5} до 1 Дж в зависимости от квантового выхода фотопревращения, облучаемой площади образца и метода регистрации.

Наиб. распространены спектрофотометрич. и спектрографич. методы регистрации. Для регистрации кинетики пропускания, т е. изменения во времени поглощения света образцом, используют непрерывный или модулированный (для повышения яркости во время измерения) источник зондирующего света и монохроматор в сочетании с фотоумножителем и импульсным осциллографом или накопителем сигналов (для улучшения отношения сигнал : шум при многократном повторении эксперимента), либо электронно-оптич. преобразователем с временной разверткой. Измеряя кинетику пропускания при разл. длинах волн зондирующего света, можно построить по точкам спектры поглощения промежут. продуктов фотохим. р-ции с разл. временами жизни. Для непосредств. регистрации спектров поглощения, что особенно важно в случае узких линий поглощения продуктов, напр. в газовой или твердой фазе, используют импульсные источники света с непрерывным спектром в сочетании со спектрографом и фотопластинкой (или фотоэлектрич. устройством). Используют также нано- и пикосекундные импульсы зондирующего света, синхронизированные с возбуждающим лазерным импульсом; их создают с помощью разл. преобразователей частоты исходного лазерного импульса и оптич. линий задержки. Измеряя спектры пропускания при разл. временах задержки, можно исследовать кинетику образования и гибели промежут продуктов. Спектрофотометрич. метод, как правило, обладает значительно более высокой чувствительностью, чем спектрографический, позволяя измерять изменение поглощения до 10^{-3} Для регистрации промежут продуктов используют также методы люминесценции, кондуктометрии, ЭПР, масс-спектрометрии и др.

И. ф. используют для изучения своб. радикалов, ионов, ион-радикалов, возбужденных синглетных и триплетных состояний молекул, *эксимеров* и *эксиплексов*, исследуются механизмы *фотохимических реакций*, *фотосинтеза* и др. фотобиол. и фотофиз. процессов. Действием световых импульсов можно не только непосредственно генерировать изучаемые частицы, но и изменять условия р-ции (т-ру или pH среды, напр. путем фотохим. продуцирования к-ты или основания) или получать реагенты, взаимодействующие с исследуемым в-вом. Методом И ф. получены важные сведения о действии ингибиторов процессов с участием радикалов, механизме фотосинтеза и зрения, фотопроцессов в активных средах лазеров и др.

Метод разработан в 1950 Р Дж. Норришем и Дж. Портером, к-рым в 1967 (совместно с М Эйгеном) присуждена Нобелевская премия за исследование быстрых хнм. р-ций

Лит Методы исследования быстрых реакций, пер с англ , М , 1977

М Г Кузьмин

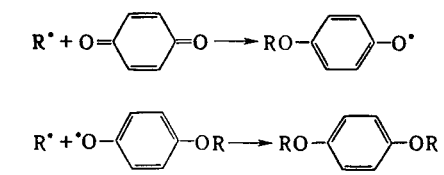
ИНГИБИТОРЫ (от лат inhibeo останавливаю, сдерживаю), в-ва, тормозящие хим. р-ции. Ингибирование характерно для каталитич и цепных р-ций, к-рые протекают с участием активных центров или активных частиц. Тормозящее действие обусловлено тем, что И. блокирует активные центры катализатора или реагирует с активными частицами с образованием малоактивных радикалов, не способных продолжать цепь. И. вводится в систему в концентрации много меньшей, чем концентрации реагирующих в-в (10^{-2}–10^{-5} моль%).

Кинетика р-ций с участием И. принципиально различна для каталитических и цепных р-ций. В каталитич. р-ции число активных центров фиксировано и И., блокируя часть из них, не расходуется в ходе процесса. Поэтому при введении И. скорость р-ции снижается, а затем процесс протекает длит. время с постоянной скоростью. В нек-рых случаях эта скорость может медленно возрастать из-за расходования И. по к.-л. побочной р-ции. В цепной р-ции активные частицы непрерывно генерируются, что приводит к расходованию И. и постепенному самоускорению р-ции (в случае цепной неразветвленной р-ции обычно восстанавливается исходная скорость).

Ингибирование цепных реакций. Длительность τ тормозящего действия И. наз. периодом индукции; число цепей f, к-рые обрывает одна молекула И., последовательно вступая в р-ции обрыва, наз. стехиометрич. коэф. ингибирования. При исходной концентрации И. $[И]_0$ и скорости инициирования цепей v_i период индукции равен:

$$\tau = f[И]_0/v_i.$$

Напр., хинон тормозит полимеризацию виниловых мономеров, вступая в след. р-ции:



В этом случае $f = 2$ и $\tau = 2[И]_0/v_i$. В нек-рых системах происходит регенерация И. в р-циях обрыва цепи, в результате чего одна молекула И. и образующийся из нее радикал многократно участвуют в р-циях обрыва. Напр., при введении ионов меди в окисляющийся изопропиловый спирт цепи обрываются в результате протекания след. чередующихся р-ций:

$$(CH_3)_2C(OH)OO^{\cdot} + Cu^{+} \rightarrow (CH_3)_2C(OH)OO^{-} + Cu^{2+}$$

$$(CH_3)_2C(OH)OO^{\cdot} + Cu^{2+} \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + O_2 + Cu^{+} + H^{+}$$

В таких системах наблюдаются периоды индукции, намного превышающие $2[И]_0/v_i$.

Для каждой р-ции существует специфич. набор И.. р-цию водорода с хлором тормозят NCl_3 и O_2, реагирующие с атомами хлора; полимеризацию виниловых мономеров - хиноны, нитросоединения, I_2, стабильные радикалы (дифенилпикрилгидразил, нитроксильные радикалы), акцептирующие алкильные макрорадикалы; окисление орг соед. (углеводородов, каучуков и полиолефинов) фенолы, ароматич. амины, аминофенолы, реагирующие с пероксильными радикалами RO_2; крекинг углеводородов олефины и оксиды азота, реагирующие с алкильными радикалами. Для тушения горения орг соед. используют галогенуглеводороды CF_3Br, CF_2ClBr, $C_2F_4Br_2$. Их ингибирующее действие вызвано тем, что разветвляющими агентами при горении являются атомы Н, с к-рыми И. вступают в р-цию: $RBr + H^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + HBr$. Образующийся HBr вызывает дополнит. обрыв цепей по р-циям:

$$H^{\cdot} + HBr \rightarrow H_2 + Br^{\cdot}$$

$$Br^{\cdot} + Br^{\cdot} + M \rightarrow Br_2 + M$$

(M любая третья частица) Для тушения горения применяют также огнегасящие порошки (напр., $NaHCO_3$, фосфорно-аммониевые соли), к-рые обладают комбинир. действием: снижают концентрацию радикалов из-за интенсивного

обрыва цепей на пов-сти и вызывают повыш. теплоотвод (см. *Горение*).

Различают слабые и сильные И. данной р-ции. Сильным считается такой И., к-рый, если его ввести в достаточно большой концентрации, сокращает длину цепи до единицы или уменьшает скорость р-ции в v_0/v_i раз, где v_0 – исходная скорость р-ции. Слабый И., даже введенный в сравнительно высокой концентрации, снижает скорость р-ции от v_i до нек-рого значения $v > v_i$. Вызвано это тем, что из молекул слабого И. образуются радикалы, способные продолжать цепь, в силу чего отношение v_0/v уменьшается с увеличением $[И]_0$, не достигнув значения v_0/v_i. И., оказывающий сильное тормозящее действие в небольшой концентрации, наз. эффективным. Эффективность И. характеризуют значением производной $-d\ln v/d[И]$. Напр., окисление углеводорода RH в присут. инициатора, создающего скорость инициирования v_i, определяется скоростью продолжения цепи с участием пероксильного радикала:

$$RO_2^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_p} ROOH + R^{\bullet},$$

так что начальная скорость цепного окисления $v = k_p \times [RH][RO_2^{\bullet}]$. В присут. И., напр. фенола, цепи обрываются по р-ции типа $RO_2^{\bullet} + И \xrightarrow{k_t}$ продукты. В квазистационарных условиях скорости инициирования и обрыва равны: $v_i = fk_t[И][RO_2^{\bullet}]$, поэтому $[RO_2^{\bullet}] = v_i/fk_t[И]$ и $v = k_p[RH]v_i/fk_t[И]$. Эффективность ингибирования характеризуется величиной отношения fk_t/k_p.

Для ингибирования цепных разветвленных р-ций характерны критич. явления, сущность к-рых состоит в резком снижении скорости р-ции при очень незначит. увеличении концентрации И. Примером может служить ингибир. автоокисление углеводородов RH, в к-ром осн. источником радикалов является продукт окисления ROOH. При достаточно высокой т-ре или в присут. катализатора, интенсивно превращающего ROOH в радикалы, окисление RH может протекать в квазистационарном режиме, когда скорость образования ROOH практически равна скорости его расходования. Т. к. скорость образования ROOH зависит и от концентрации И., и от концентрации ROOH, существует нек-рая критич. концентрация И., при к-рой система переходит от нестационарного к квазистационарному режиму при очень незначительном (на 0,1–1%) изменении концентрации И. Это выражается в резком изменении скорости р-ции или периода индукции И.

Два И., введенных в реагирующую систему, могут взаимно усилить ингибирующее действие друг друга (т. наз. синергизм И.) или ослабить его (антагонизм И.); нередко наблюдается и аддитивное действие двух И. Если τ_1 и τ_2 – длительности тормозящего действия первого и второго И., введенных порознь, а τ_{12} – длительность их совместного действия, то в случае синергизма $\tau_{12} > (\tau_1 + \tau_2)$, в случае антагонизма $\tau_{12} < (\tau_1 + \tau_2)$. На диаграмме τ – концентрация И. в случае синергизма наблюдается максимум. Синергизм И. может быть обусловлен либо разл. механизмами тормозящего действия И. (напр., при ингибир. окислении RH один И. обрывает цепи, а другой разрушает ROOH), либо хим. взаимодействием между двумя И. или продуктами их превращения.

Ингибирование гетерогенно-каталитических реакций осуществляется в-вами, к-рые наз. *ядами каталитическими*. Торможение р-ции обусловлено снижением активности катализатора вследствие адсорбции И. на его пов-сти.

Ингибирование ферментативных реакций м. б. обратимым и необратимым. В обоих случаях И. способен к образованию комплекса с ферментом, но не м. б. подвергнут каталитич. превращению и препятствует образованию комплекса фермент–субстрат. Напр., бутанол ингибирует гидролиз сложных эфиров, катализированный карбоксипептидазой. Различают след. случаи обратимого ингибирования.

Прямое конкурентное ингибирование, при к-ром молекулы И. I и субстрата S конкурируют за присоединение к активному центру фермента E. Процесс описывается соотношениями (P – продукт превращения):

$$S + E \underset{m}{\overset{k^{-1}}{\rightleftarrows}} SE \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$I + E \underset{i}{\overset{k_i^{-1}}{\rightleftarrows}} EI$$

При таком механизме торможения, если $[E] \ll [S]_0$ и $E \ll [I]_0$, начальная скорость превращ. субстрата S равна:

$$v_{0i} = k_2[E]_0[S]_0([S]_0 + k_m + k_m k_i^{-1}[I])^{-1}$$

Неконкурентное ингибирование, при к-ром И. присоединяется к активному ферменту или комплексу фермента с субстратом с образованием каталитически неактивной формы:

$$E + S \underset{m}{\overset{k^{-1}}{\rightleftarrows}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$E + I \underset{i}{\overset{k_i^{-1}}{\rightleftarrows}} EI$$

$$ES + I \underset{i}{\overset{k_i^{-1}}{\rightleftarrows}} ESI$$

В этом случае начальная скорость р-ции равна:

$$v = k_2[E]_0[S]_0(1 + k_i^{-1}[I]_0)^{-1}(k_m + [S]_0)^{-1}$$

Внеконкурентное ингибирование, при к-ром И. образует каталитически неактивный комплекс с субстратом:

$$S + E \underset{m}{\overset{k^{-1}}{\rightleftarrows}} SE \xrightarrow{k_2} E + P$$

$$S + I \underset{i}{\overset{k_i^{-1}}{\rightleftarrows}} SI$$

Начальная скорость р-ции равна:

$$v = k_2[E]_0[S]_0([S]_0 + k_m k_i^{-1}[I]_0)^{-1}$$

Отмечены случаи ингибирования фермента субстратом, когда неактивный комплекс с ферментом образует вторая молекула субстрата (субстратное ингибирование).

Необратимо реагирующие И. реагируют с ферментом, дезактивируя его; в отличие от обратимого ингибирования активность фермента уменьшается во времени.

Применение. Ингибирование широко используется для регулирования скорости радикальной полимеризации, в частности при получении изделий большого объема. И. окисления используют для стабилизации полиолефинов и каучуков при их переработке и в условиях эксплуатации (см. *Деструкция полимеров*), для стабилизации смазочных материалов и углеводородных топлив, сохранения пищ. жиров и лек. препаратов; в технологии получения мономеров они используются для предотвращения окислит. полимеризации. В исследовательских работах И. применяются для изучения механизма цепных р-ций, в частности определения скорости инициирования.

Лит. Ашмор П., Катализ и ингибирование химических реакций, пер. с англ., М., 1966; Уэбб Л., Ингибиторы ферментов и метаболизма, пер. с англ., М., 1966; Кулиев А. М., Химия и технология присадок к маслам и топливам, М., 1972; Денисов Е. Т., Ковалев Г. И., Окисление и стабилизация реактивных топлив, М., 1983

Е. Т. Денисов.

ИНГИБИ́ТОРЫ КОРРО́ЗИИ, хим. соединения или их композиции, присутствие к-рых в небольших кол-вах в агрессивной среде замедляет *коррозию металлов*. Защитное действие И. к. обусловлено изменением состояния пов-сти металла вследствие адсорбции (адсорбц. И. к.) или образования с ионами металла труднорастворимых соединений. Последние образуют на пов-сти пленку, к-рая существенно тоньше конверсионных защитных покрытий (см. *Защита от*

коррозии). Замедление коррозии происходит из-за уменьшения площади активной пов-сти металла и изменения энергии активации электродных р-ций, лимитирующих сложный коррозионный процесс. И. к. могут тормозить *анодное растворение* и вызывать пассивацию металла (анодные И. к.), снижать скорость катодного процесса (катодные И. к.) или замедлять оба эти процесса (смешанные И. к.).

Защитное действие И. к. количественно оценивают: коэф. торможения $\gamma = j_0/j_{ин}$, где j_0 и $j_{ин}$ скорости коррозии (или величины, их характеризующие) в исходной и ингибир. среде соотв.; степенью защиты $Z = (1 - 1/\gamma)\cdot 100\%$; миним. концентрацией И., обеспечивающей заданный уровень Z. В общем случае эффективность ингибирования сильно зависит от состава среды, природы металла и условий процесса (т-ра, давление и т. п.); для кинетич. области протекания процесса обычно справедливо соотношение: $\gamma = 10^{k\Delta\Psi_1}(1-\theta)^{-1}$, где θ степень заполнения пов-сти адсорбир. ингибитором, $\Delta\Psi_1$ изменение электродного Ψ_1-потенциала в адсорбц. слое, k – эмпирич. постоянная, включающая кинетич. параметры электродных р-ций (см. *Электрохимическая кинетика*).

Адсорбция И. к. и формирование на пов-сти металла труднорастворимых слоев связаны с гидрофобностью пов-сти и зарядом частиц, их способностью образовывать хим. связи с металлом или продуктами его взаимод. с компонентами агрессивной среды. Как правило, катионоактивные И. к. замедляют активное анодное растворение, т. е. эффективны в области электродных потенциалов, меньших критич. потенциала пассивации, или тормозят катодные р-ции. Для предотвращения *питтинговой коррозии* более эффективны анионактивные И. к. Часто ионогенные И. к. используют в композиции с разл. добавками для более эффективной защиты металлов в широком диапазоне электродных потенциалов.

Окислит. способность И. к. может придать ему высокие защитные св-ва за счет облегчения пассивации металла, но реализация этих св-в сильно зависит от pH среды и наличия в ней агрессивных агентов (активаторов коррозии), в первую очередь анионов Cl^-, Br^-, I^-, CNS^-, HS^- и низших орг. к-т. И. к., не обладающие окислит. св-вами, но образующие труднорастворимые комплексы (соли) с ионами растворяющегося металла, также способны обеспечить пассивацию металла. Именно этим объясняется защита меди и ее сплавов во мн. средах ингибиторами класса азолов (бензотриазолом, бензимидазолом и др.). В случае образования прочной связи орг И. к. с металлом, сопровождающейся гидрофобизацией его пов-сти, пассивация металла м. б. вызвана самой адсорбцией И к.

Связь эффективности разл. И. к. с их хим. структурой описывается на основе принципа линейности своб. энергии при варьировании, напр., заместителя в молекуле (см. *Корреляционные соотношения*). Часто наблюдаемая инверсия знака эмпирич. параметра ρ в ур-ниях типа Гаммета или Тафта объясняется разл. природой адсорбц. связи металл И. к. или сменой лимитирующей стадии гетерог процесса. При постоянном реакц центре в молекуле И. к., к-рым обычно является полярная группа, варьирование заместителя изменяет защитное действие. Это изменение м. б. представлено в виде суммы независимых составляющих взаимод. заместителя с реакц центром электронных, стерических и сольватационных Соотношение вкладов этих составляющих, как и тип электронного взаимод. (индукционное, мезомерное), зависит от природы металла, И. к. и р-рителя

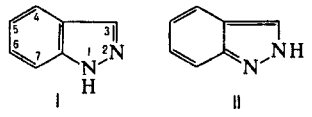
Специфичность действия И. к. во многом определяется pH среды. Выделяют след типы И. к.. 1 Ингибиторы кислотной коррозии Применяются при кислотном травлении и очистке пов-сти металлич. изделий; для повышения эффективности *химических источников тока*; для защиты оборудования и трубопроводов газо-, нефтедобывающей или перерабатывающей пром-сти. Обычно используют катодные или смешанные И к., существенно замедляющие выделение H_2. Среди них наиб. эффективны амиды и амины или их производные, в т. ч. гетероалкилированные, четвертичные соед. аммония и фосфония, высокомол. и ацетиленовые спирты, нек-рые альдегиды и мн. серосодержащие соединения. 2. Ингибиторы для нейтральных сред. Защищают разл. системы охлаждения и пром. водоснабжения, емкости балластной морской воды на судах и плавучих доках; предотвращают коррозию металлич. изделий при хранении и транспортировке. В последнем случае И. к. наносят на пов-сть металла в виде р-ра или вводят как компонент лакокрасочного или воскового покрытия (контактные И. к.). Т. наз. летучие И. к. насыщают своими парами замкнутое пространство и адсорбируются на металле. В нейтральных средах шире, чем в кислых, применяют анодные и смешанные И., способствующие образованию устойчивого пассивного состояния металла благодаря облагораживанию потенциала питтингообразования. Такими И. к. являются хроматы, фосфаты, молибдаты, нитриты и др. соли неорг. к-т, алкил- или арилкарбоксилаты, аминокислоты, сульфоиаты и алкилфосфаты. Хотя поверхностная активность И. к. однозначно не характеризует его эффективность, лучшую защиту обеспечивают анионы орг. к-т с числом углеродных атомов порядка 10–12, способные образовывать полимолекулярные адсорбц. слои. При высоких степенях заполнения θ тормозится и диффузионная стадия процесса - подвод O_2 к металлу, к-рая часто лимитирует катодную р-цию. Эффективными катодными И. в нек-рых средах являются катионы металлов, связывающиеся в малорастворимые гидроксиды (Zn^{2+}, Ca^{2+} и др.), а также их комплексные соед., в первую очередь с полифосфатами и фосфонатными комплексонами. 3. Ингибиторы щелочной коррозии Используются при щелочной обработке амфотерных металлов, в моющих составах, для уменьшения саморазряда щелочных хим. источников тока, защиты выпарного оборудования. Здесь адсорбц. И. к. применяют редко, но их сочетание с катионами или комплексонатами нек-рых металлов способно резко повысить эффективность защиты.

Большое число используемых И. к. обусловлено не только недостаточной универсальностью их защитного действия, но и жесткими требованиями технол., экономич. и эколотич. характера, существенно различающимися в конкретных случаях применения. Так, ингибиторы кислотной коррозии должны одновременно препятствовать наводороживанию металла и уносу паров травильных ванн, не замедлять удаление окалины, быть устойчивыми к воздействию окислителей, не ухудшать сцепление разл. покрытий с металлом при их послед. нанесении и т. п. Высокое давление насыщ. паров нек-рых И. к., полезное в определенных пределах для борьбы с *атмосферной коррозией*, недопустимо при использовании этих И. к. в оборотных охлаждающих системах, где они должны обладать антинакипным и бактерицидным действием. Необходимость совместимости И. к. с компонентами среды очевидна, но ее трудно достичь без варьирования состава И. к. при их применении, напр., в водно-орг. антифризах, жесткой воде, р-рах сильных к-т, моющих или полировальных составах. В связи с этим все шире используют комбинир. методы, в к-рых применение И. к. сочетают с *электрохимической защитой* (обычно катодной), нанесением защитных покрытий или применением таких конструкц. материалов, защита к-рых легче обеспечивается И. к. Эффективность комбинир. защиты часто превышает суммарный эффект, определяемый применением каждого из методов в отдельности.

Лит. Алцыбеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. Справочник, Л., 1968, Григорьев В. П., Экилик В. В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии, Ростов-н/Д., 1978, Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии, т. 7, М., 1978. Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф. Ингибиторы коррозии металлов, К., 1981, Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии, М. 1984, Розенфельд И. Л., Персианцева В. П. Ингибиторы атмосферной коррозии М., 1985 *Ю. И. Кузнецов*

ИНДАЗО́Л (бензопиразол, 1*H*-индазол), ф-ла I, мол. м 118,12; бесцв. кристаллы; т. пл 146,5 °С, т. кип 270 °С. слабое

основание, pK_a 1,4; μ 6,20·10^{-30} Кл·м; возгоняется при нагр. до 100 °С, перегоняется с водяным паром.

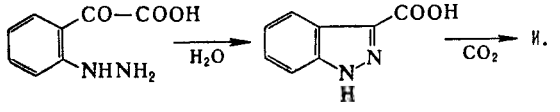


I II

Хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, плохо – в воде (0,8 г/л) и гексане. С сильными к-тами образует соли, частично гидролизующиеся в разбавленных водных растворах.

И. существует в таутомерном равновесии с изоиндазолом (2*H*-индазолом, II), что является причиной образоваиия как 1-, так и 2-производных при алкилировании и ацилировании. 1-Ацилпроизводные стабильнее 2-ацилпроизводных. И. обладает ароматич. св-вами. Электроф. замещение обычно идет в положения 3 и 5 (галогенирование, нитрование), азосочетание в слабощелочной среде – в положение 3. И. устойчив к действию окислителей и восстановителей.

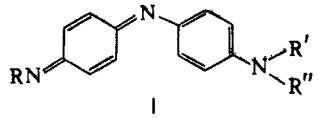
Получают И. и его замещенные из *о*-гидразинокоричной, *о*-гидразинобензойной или *о*-гидразинофенилглиоксалевой к-т, напр.:



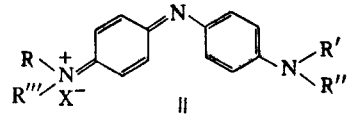
И.– полупродукт в орг. синтезе.

Лит., Гетероциклические соединения, под ред. Р Эльдерфилда, пер. с англ., т. 5, М., 1961, с. 135 60; Общая органическая химия, пер. с англ., т 8, М., 1985, с. 429–487 *И. И Грандберг*

ИНДАМИ́НЫ, группа хининиминовых красителей – 4′-аминопроизводных N-фенилхинондиимина общей ф-лы I или II (четвертичные соли), где R, R′, R″ и R‴ – H, одинаковые или разные Alk или Ar, X – Cl^-, Br^-, ClO_4^-, $CH_3SO_4^-$ или др. анион минер. к-ты.



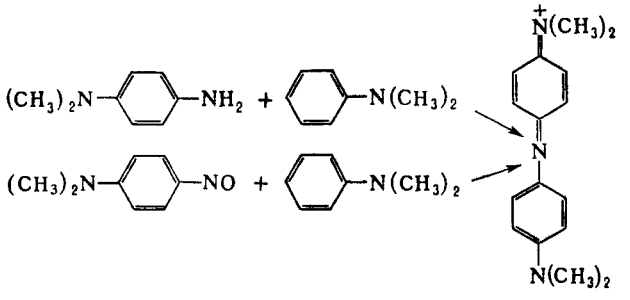
I



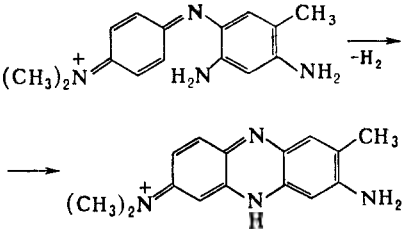
II

И.– кристаллы от синего до сине-зеленого цвета. Соед. I раств. в орг. р-рителях, минер. к-тах, не раств. в воде; соед. II раств. в воде, не раств. в неполярных орг р-рителях. Окраска последних глубже, чем первых, ио окраски солей соед. I с минер. к-тами и соед. II близки. Цвет водиых р-ров И. зависит от pH среды; напр., простейший И. зеленый Биндшедлера (в ф-ле II R, R′, R″, R‴ = CH_3) в слабокислой среде (pH 5–6) окрашен в зеленый цвет, при pH 1 в зеленый цвет с синеватым оттенком, в конц. HCl или H_2SO_4 в желто-оранжевый, что связано с присоединением протона при pH 1 к центр. атому N, а в более кислой среде к группе $N(CH_3)_2$. В щелочных р-рах И. легко гидролизуется с образованием *индофенолов*, при кислотном гидролизе образуют *п*-бензохинон и соответствующее N,N-дизамещенное *п*-фенилендиамина. Восстаиавливаются, напр. $SnCl_2$ в р-ре HCl в бесцв. замещенные 4,4′-диаминодифениламина, вновь переходящие в И. при действии окислителей (Ag_2O, RbO). На этом св-ве основано применение И как окислит.-восстановит. индикаторов

Получают И. совместным окислением N,N-диалкил-*п*-фенилендиамина и ароматич. диалкиламина действием $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде при 15 20 °С (окислит способ) или взаимод. *п*-нитрозодиалкиланилина с ароматич. диалкиламином (нитрозный способ), напр.:



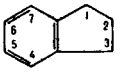
Если в образующемся И. в *орто*-положении к центр. атому N содержатся такие группы, как NH_2, SH, OH, при синтезе легко происходит внутримол. циклизация, приводящая к образованию диазиновых, оксазиновых и др. циклов. Напр., толуиленовый голубой в присут. $FeCl_2$ и *п*-нитрозодиметиланилина (окислитель) при 90–95 °С превращ. в толуиленовый красный:



И.– промежут. продукты в синтезе азиновых, оксазиновых, тиазиновых красителей. При крашении меха хининимиовыми красителями образование окрасок происходит через стадию получения И. Из-за низкой устойчивости окрасок И. утратили значение как текстильные красители.

Лит., Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984. *С И. Попов.*

ИНДА́Н (2,3-дигидроинден, гидринден), мол. м. 118,18; бесцв. маслянистая жидкость; т. пл. –51,4 °С, т. кип. 177,95 °С, 73 °С/13 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,9644; n_D^{20} 1,5353; μ 1,77·10^{-30} Кл·м (25 °С, бензол); не раств. в воде, смешивается со спиртом и эфиром.

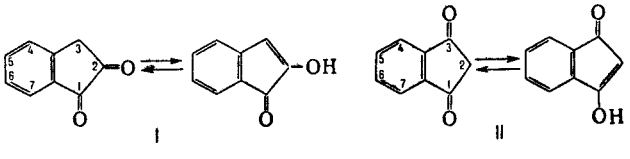


И. окисляется $KMnO_4$ в щелочной среде до фталевой к-ты. Дегидрируется при 470–530 °С в присут. Cr_2O_3 до индена. При взаимод. с H_2 (360–380 °С) в присут. Pt на угле превращается в 1-метил-2-этилбензол. Бромируется в уксусной к-те бромом с образованием смеси 4-бром- и 5-броминдана. Сульфируется конц. H_2SO_4 при 150 °С до индан-5-сульфокислоты. Взаимод. с HSO_3Cl при –10 °С, образуя смесь индан-4- и индан-5-сульфохлоридов. При взаимод. с диазометаном под влиянием УФ света образуется циклопентаногептадиен, дегидрированием к-рого в присут Pd на угле получают азулен.

И. содержится в кам.-уг. смоле (0,1%) и нафталиновой фракции нефти (0,9%). Получают его гидрированием индена в присут тонкоизмельченного Ni при 200 °С. Препаративный способ: нагревание индена при 270 °С в присут $CaCl_2$

И. исходный продукт для синтеза 2-, 4- и 5-инданолов, применяемых в произ-ве лек. в-в. *Н Н Артамонова.*

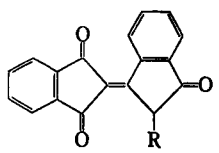
ИНДАНДИО́НЫ (диоксоинданы). Существуют 1,2-И. (ф-ла



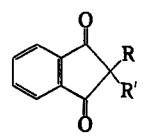
I II

I) и 1,3-И. (II); мол. м. 146,14. 1,2-И.– желтые кристаллы; т. пл. 95 °С; хорошо раств. в кипящей воде. При нагр. с 2 молями Br_2 в уксусной к-те (кат.– ацетат Na или HBr) превращается в 3,3-дибром-1,2-индандион; окисляется, напр. H_2O_2 в смеси разб. соляной к-ты и метанола до гомофталевой к-ты. Получают 1,2-И. препаративно окислением 2-гидрокси-1-инданона действием CrO_3 в горячей воде.

1,3-И. бесцв. кристаллы; т. пл. 129–131 °С (с разл.); легко раств. в горячем бензоле, не раств. в воде и лигроине, раств. в водных р-рах щелочей с появлением интенсивной желтой окраски. Действием избытка PCl_5 при 60 °С превращ. в 1,1,3,3-тетрахлориндан; восстанавливается H_2 в спирте (кат.– Pd или Pt) до индана. Вступает в р-ции по активной метиленовой группе: при действии 2 молей бензилхлорида (кат.– C_2H_5ONa) дает 2,2-дибензил-1,3-индандион и бензилбиндон (III, R = $CH_2C_6H_5$), с 1 молем бензальдегида (110–120 °С, кат.– пиперидин) – 2-бензилиден-1,3-индандион; образует биндон (III, R = H) при действии конц. H_2SO_4 (20 °С). Легко вступает в р-ции электроф. замещения, напр. нитруется в уксусной к-те при 20 °С с образованием 2-нитро-1,3-индандиона, при нагр. с HNO_3 в уксусной к-те окисляется до фталевой к-ты, с реактивами Гриньяра дает 1-алкил-1-гидрокси-3-инданоны.

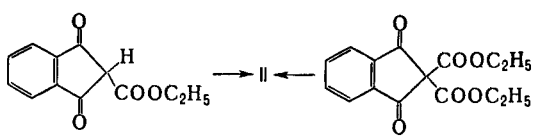


III



IV

Получают 1,3-И. омылением конц. H_2SO_4 (80 °С) этилового эфира 1,3-диоксоиндан-2-карбоновой к-ты или диэтилового эфира фталиденмалоновой к-ты:

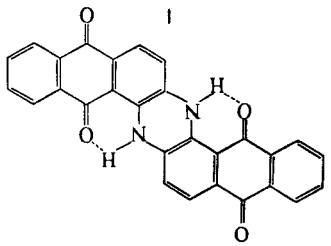


1,3-И. биологически инертен. Большое практич. значение имеют его производные по атому С-2, обладающие биол. активностью. 2-Арил-1,3-индандионы получают взаимод. фталевого ангидрида и арилуксусных к-т с послед. изомеризацией образующихся бензилиденфталидов (кат. – CH_3ONa или C_2H_5ONa). 2-Фенил-1,3-индандион (т. пл. 148 149 °С) – антикоагулянт крови (фенилин) мягкого действия (IV, R = H, R′ = C_6H_5). В качестве антикоагулянтов м. б. использованы также его 4′-хлор-, 4′-бром- и 4′-метоксизамещенные (т. пл. 142 144 °С, 142 146 °С, 152 154 °С соотв.). 2-Фенил-1,3-индандион легко взаимод. по атому С-2 с формальдегидом, образуя 2-гидроксиметил-2-фенил-1,3-индандион антикоагулянт омефин; также легко нитруется, галогенируется, сульфируется по атому С-2. 2-Метиламино-2-фенил-1,3-индандион обладает снотворным действием, 2-этиламино-2-фенил-1,3-индандион противосудорожным. Конденсацией диметилфталата с метилкетонами (кат CH_3ONa) получают 2-ацил-1,3-индандионы, используемые как родентициды 2-(дифенилацетил)-1,3-индандион [IV, R = H, R′ = $COCH(C_6H_5)_2$], выпускаемый под назв. «дифацион», а также 2-пивалоил-1,3-индандион [IV, R = H, R′ = $COC(CH_3)_3$] и 2-изовалероил-1,3-индандион [IV, R = = H, R′ = $COCH_2CH(CH_3)_2$].

Лит. Циклические β-дикетоны Сб ст. под ред. Г Ванага, Рига, 19о1

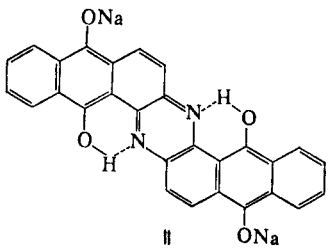
Н Б Карпова

ИНДАНТРО́Н (6,15-дигидроднафто[2,3-*a*; 2′,3′-*h*]феназин-5,9,14,18-тетраон, кубовый синий О), ф-ла I, кристаллы синего цвета, оттенок к-рых в зависимости от кристаллич. модификации может изменяться от красного до зеленого.



I

Возгоняется. Не раств. в воде, трудно раств. в орг р-рителях. Выдерживает нагревание на воздухе до 470–500 °С, в конц. HCl до 400 °С, в KOH до 300 °С. Однако достаточно легко восстанавливается и окисляется. В щелочной среде при действии $Na_2S_2O_4$ образует дигидропроизводное, динатриевой соли к-рого, дающей синий р-р в H_2O, приписывают строение тетрагидроксиантразина (II). Лейкосоединение II ниже 60 °С плохо раств. в H_2O, а при более высоких т-рах или при недостатке щелочи претерпевает обратимые или необратимые перегруппировки, затрудняющие или даже препятствующие послед. окислению в И. Окисляется И. до тетраоксоантразина, а более глубоко – с деструкцией скелета, напр. до антрахинондиоксипиразина.



II

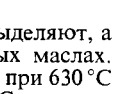
Получают И. сплавлением 2-аминоантрахинона со смесью NaOH и CH_3COONa при 225 °С в присут. окислителя, напр. $NaNO_3$, с послед. окислением образовавшегося лейкосоединения II воздухом.

И.– родоначальник *полициклических кубовых красителей*, сохранивший большое практич. значение. Применяется для крашения целлюлозных волокон, натурального шелка. Дает окраски с высокой устойчивостью к свету и мокрым обработкам, но низкой – к действию хлора и к трению. Применяется также (пигмент синий антрахиноновый) для окраски пластмасс, резины, крашения в массе хим. волокон, в полиграфии и др.

Устойчивость окрасок к окислению и трению повышается при введении в молекулу И. атомов Hal. Из хлорзамещенных практич. значение имеют: кубовый голубой О (смесь продуктов хлорирования с основным содержанием монохлорпроизводного) и кубовый голубой К (дихлорпроизводное, получаемое конденсацией двух молекул 1-бром-3-хлор-2-аминоантрахинона в высококипящих орг. р-рителях в присут. медных катализаторов).

М. В. Казаков.

ИНДЕ́Н, мол. м. 116,16; бесцв. жидкость; т. пл. –1,8 °С, т. кип. 182,8 °С; d_4^{20} 0,9966; n_D^{20} 1,5765; η 0,00182 Па·с (20 °С); γ $38{,}9\cdot10^{-3}$ Н/м (20 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 83,3 кДж/кг, $\Delta H^0_{сгор}$ –41,32 МДж/кг; μ $2{,}2347\cdot10^{-30}$ Кл·м (25 °С, бензол); pK_a 18,5; не раств. в воде, смешивается с этанолом и диэтиловым эфиром, раств. в пиридине, CCl_4 и уксусной к-те.



При обычной т-ре и в темноте легко полимеризуется с образованием полииндена; р-ция ускоряется при нагревании, в присут. минер. к-т и к-т Льюиса. И. присоединяет бром по двойной (2,3) связи; восстанавливается H_2 в присут. Ni при 200 °С или Na в спирте до индана; по группе CH_2 конденсируется с альдегидами и кетонами, образует магнийорг. соединения.

И. содержится в кам.-уг. смоле, откуда его и выделяют, а также в нефти (нафталиновая фракция), эфирных маслах. Препаративно И. получают пиролизом ацетилена при 630 °С или взаимод. толуола с ацетиленом при 825–900 °С и пониж. давлении. Цветная р-ция: красно-фиолетовое окрашивание спиртового р-ра И. при добавлении конц. H_2SO_4.

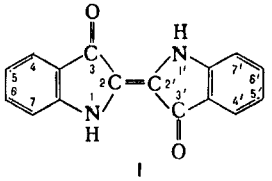
Применяется И. для получения *кумароно-инденовых смол.*

Т. всп. 79,3 °С, т. воспл. 650–655 °С; ПДК 240 мг/м³.

Лит. Encyclopedia of polymer science and technology, v 4, N.Y. [a. o.], 1966, p. 275; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 14, Weinheim N.Y., 1977, S. 684.

Н Н Артамонова

ИНДИ́ГО (исп. indigo, через лат. indicum, от греч. indikós индийский) [*бис*-(3-оксо-2-индолинилиден), 2,2′-*бис*-индол-



I

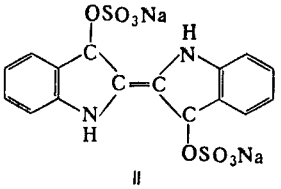
индиго], ф-ла I, темно-синие с медным отливом кристаллы; т. пл. 390–392 °С (с разл.); раств. в анилине, нитробензоле, хлороформе, ледяной уксусной к-те, конц. H_2SO_4, не раств. в воде, растворах щелочей, этаноле, диэтиловом эфире.

И.– один из древнейших натуральных орг. красителей, имевший очень большое практич. значение. Получали его гл. обр. из тропич. растений рода Indigofera, а также из др. индигоносов, произрастающих в более северных широтах. С появлением в кон. 19 в. более дешевого и чистого синтетич. И. натуральный краситель утратил свое значение.

Осн. пром. способ получения И.– взаимод. анилина с монохлоруксусной к-той при т-ре ок. 100 °С в присут. $Fe(OH)_2$, плавление при 200 °С образовавшегося N-фенилглицина (в виде К-соли) в смеси с NaOH, KOH и $NaNH_2$ и окисление под действием O_2 воздуха образовавшегося индоксилата Na.

И. легко восстанавливается (напр., $Na_2S_2O_4$ в присут. щелочи) по обеим оксогруппам с образованием бесцв. лейкосоединения (т. наз. белое И.). Электроф. замещение (сульфирование, галогенирование) направляется последовательно в положения 5,5′; 7,7′; 4,4′; 6,6′.

И.– кубовый краситель гл. обр. для целлюлозных волокон. Окраски характеризуются хорошей устойчивостью к свету, удовлетворительной – к мокрым обработкам, низкой – к трению и действию хлора. Его применяют и как пигмент разл. назначения. Производится также Na-соль дисульфоэфира лейкосоединения И. (II) – индигозоль, крашение к-рым не требует предварит. восстановления (перевода в «куб»).



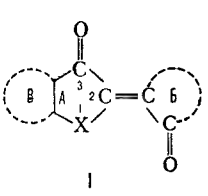
II

Более интенсивные, яркие, устойчивые к мокрым обработкам и к трению окраски образует 5,5′,7,7′-тетраброминдиго (броминдиго). Его получают бромированием И. в среде конц. H_2SO_4 или олеума.

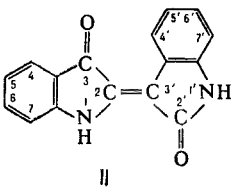
Из производных И. известны *Индигокармин*, пурпур античный (6,6′-диброминдиго).

Несмотря на низкие показатели окрасок, И. устойчиво сохраняет традиц. сферы применения, к к-рым в первую очередь относится крашение джинсовых тканей. В нач. 70-х гг. выпускалось ок. 6 тыс. т/год И., а к 1978 – до 20 тыс. т/год, затем выпуск стал резко падать. Устойчивость потребления И. определяется также традициями крашения национальных тканей в ряде стран. *М. В. Казанков.*

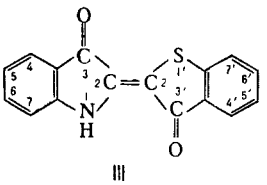
ИНДИГОИДНЫЕ КРАСИТЕЛИ, содержат характерный для родоначальника класса *индиго* структурный фрагмент I, в к-ром Б 5- или 6-членный гетеро- или карбоцикл, конденсированный с ароматич. ядром, В ароматич. ядро, конденсированное с 5-членным гетероциклом А (ядра В и Б м. б. полициклическими), X = NH, NHAlk, O, S, Se. Практич. значение имеют красители с X = NH или S, причем И. к., содержащие хотя бы один атом S, выделяют в подкласс *тиоиндигоидных красителей*.



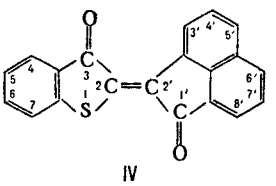
I



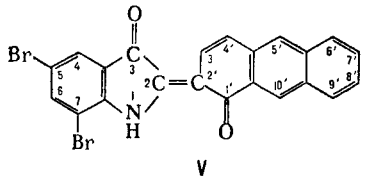
II



III



IV



V

Поскольку рациональные назв. И. к. весьма сложны, для их обозначения пользуются упрощенной номенклатурой, в к-рой использованы тривиальные названия; напр., соед. II наз. 2,3′-*бис*-индолиндиго, III 2-индол-2′-тионафтениндиго, IV – 2-тионафтен-2′-аценафтениндиго, V 5,7-дибром-2-индол-2′-антраценидиго.

Симметричные И. к. синтезируют окислит. конденсацией двух молекул гетероциклич. соединения, напр. 3-гидроксииндола или 3-гидрокситионафтена, содержащих активную метиленовую группу, несимметричные конденсацией, напр., названных соед. с гетеро- или карбоциклич. кетонами, хинонами, а также их производными (тиокетоны, анилы, бисульфитные производные) или с соед., содержащими достаточно активный атом Hal.

И. к. существуют в *транс*-форме. Под действием, напр., УФ света они могут переходить в *цис*-форму, что сопровождается повышением цвета; в темновых условиях происходит обратный переход.

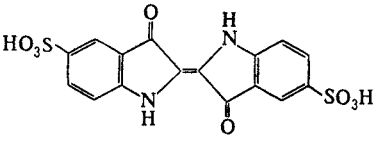
Основное св-во И. к.– способность при восстановлении в щелочной среде превращаться в водорастворимые лейкосоединения (Na-соли дигидроксипроизводных), обладающие сродством к целлюлозным и нек-рым др. волокнам. На окрашиваемом субстрате под действием O_2 воздуха лейкосоединения окисляются с образованием красителей. Назв. их красильного р-ра («куб») определило назв. обширного класса кубовых красителей разл. строения.

Для И. к. характерна умеренная устойчивость окрасок; лишь отдельные их представители удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к высокопрочным красителям. Поэтому с появлением красителей др. классов, в первую очередь полициклич. кубовых, образующих более устойчивые окраски, резко снизился общий объем произ-ва и уменьшилось число торговых марок И. к. Все же широко применяют в качестве кубовых красителей, а также пигментов индиго, броминдиго и ряд тиоиндигоидных красителей.

См. также *Тиоиндиго*.

Лит.: Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984. *М. В. Казанков.*

ИНДИГОКАРМИ́Н (индиго-5,5′-дисульфокислота), мол. м. 420,38; синие кристаллы; плохо раств. в воде, не раств. в



этаноле. Получают нагреванием индиго с конц. H_2SO_4. Реагент для фотометрич. определения O_2 и O_3 (при 570 нм). Метод основан на окислении лейкооснования, полученного предварит. восстановлением И.; при этом окраска меняется от зеленовато-желтой через красную к синей. Для восстановления И. используют Zn, дитионит Na, смесь глюкозы и глицерина. Отношение лейкооснования к O_2 1:2. Ниж. граница определяемых содержаний для O_2 0,02 мг/мл, для O_3 $1 \cdot 10^{-6}$%.

И. окислит.-восстановит. индикатор для титриметрич. определения Fe(III), Mo(VI), U(VI), Tl(I, III), Pb(II), As(III),

косвенного определения $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4, $KClO_3$, $KBrO_3$, MnO_2, PbO_2. Кислотно-основный индикатор (при pH 11,6–14,0 переход окраски от синей к желтой).

Применяют И. для колориметрич. определения нитратов в сильнокислой среде, а также как краситель. Может использоваться в виде динатриевой соли.

Лит. Фрумина Н. С., «Заводская лаборатория», 1959, т. 25, № 2, с. 148–49; Шарло Г., Методы аналитической химии, 2 изд., т. 1, М., 1969, с. 392, 821, 827; Индикаторы, пер. с англ., т. 2, М., 1976. *Т. В. Чернышова.*

ИНДИЙ [назван по синей (цвета индиго) линии спектра; лат. Indium] In, хим. элемент III гр. периодич. системы; ат. н. 49, ат. м. 114,82. Прир. И. состоит из двух изотопов ^{115}In (95,7%) и ^{113}In (4,3%). Первый слабо радиоактивен (β-излучатель, $T_{1/2} 5 \cdot 10^{14}$ лет). Конфигурация внеш. электронной оболочки $5s^25p^1$; степень окисления +3, редко +1; энергия ионизации $In^0 \rightarrow In^{1+} \rightarrow In^{2+} \rightarrow In^{3+}$ соотв. равна 5,786390, 18,8700 и 28,03 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,166 нм, ионные радиусы (в скобках указано координац. число) для In^{3+} 0,076 нм (4), 0,094 нм (6), 0,106 нм (8).

И. относится к рассеянным элементам. Содержание его в земной коре 10^{-5}% по массе, в воде морей и океанов менее 0,02 мг/л. Известно 5 минералов – самородный И., индит $FeIn_2S_4$, рокезит $CuInS_2$, джалиндит $In(OH)_3$, сакуранит (Cu, Zn,Fe)$_3$(In,Sn)S_4. И. является спутником Zn, Sn, Pb, в меньшей мере – Cu и Fe. Присутствует в сфалеритах, касситеритах, галенитах, халькопиритах (10^{-4}–10^{-2}%), пиритах и пирротинах (до 10^{-3}%). Наиб. содержание И. – в высокотемпературных гидротермальных месторождениях касситерит-сульфидного и олово-сульфосольного типов. Извлекается И. из руд свинцово-цинковых, медно-колчеданных и колчеданно-полиметаллич. месторождений. Мировые ресурсы ок. 3100 т, в т. ч. промышленные 1550 т.

Свойства. И. – серебристо-белый металл; кристаллич. решетка тетрагональная, $a = 0{,}32512$ нм, $c = 0{,}49467$ нм, $z = 2$, пространств. группа *I4/mmm*. Т. пл. 156,78 °С, т. кип. 2024 °С; плотн. 7,31, жидкого И. 7,03 г/см³ (160 °С); C_p^0 26,7 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 3,26 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 237,4 кДж/моль; S^0_{298} 57,86 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(в гПа) $= 9{,}454 - 12593T^{-1} - 0{,}190\lg T + 1{,}320 \cdot 10^{-3}T$ (82 – 430 К), $\lg p$(в гПа) $= 9{,}076 - 12216T^{-1} + 0{,}216\lg T$ (430–2285 К); температурный коэф. линейного и объемного расширения соотв. $30{,}0 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (293–333 К) и $101 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (298–323 К); теплопроводность 87,0 Вт/(м·К) при 273 К; т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 3,405 К; $\rho \sim 10^{-7}$ Ом·м, температурный коэф. ρ $4{,}9 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–373 К); диамагнитен, магн. восприимчивость $-0{,}56 \cdot 10^{-9}$. Очень мягок и пластичен; твердость по Моосу ~ 1, по Бринеллю 8,8–10,0 МПа; модуль упругости 11 ГПа; $\sigma_{раст}$ 2,9–3,9 МПа.

Стандартный электродный потенциал для In^0/In^{3+} $-0{,}34$ В. И. устойчив на воздухе, но выше ~ 800 °С горит фиолетово-синим пламенем с образованием In_2O_3 (см. *Индия оксиды*). В воде в присут. воздуха постепенно корродирует. Медленно реагирует с минер. к-тами (легче всего с HNO_3) и орг. к-тами. Взаимод. с Cl_2 и Br_2, при нагр. с I_2, при сплавлении с халькогенами. Не взаимод. с N_2, H_2, NH_3, B, C. Важнейшим соед. И. посвящены отдельные статьи (см. *Индия антимонид, Индия арсенид, Индия фосфид*). Ниже приводятся сведения о др. соединениях И.

Сульфат $In_2(SO_4)_3$ светло-серые кристаллы с моноклинной решеткой; плотн. 3,44 г/см³; выше 600 °С разлагается до In_2O_3; гигроскопичен; раств. в воде (54% по массе при 20 °С), в водных р-рах гидролизован; из р-ров кристаллизуется при комнатной т-ре в виде пента- и декагидратов, к-рые обезвоживаются при ~ 200 °С. При действии этанола, р-ров щелочи или NH_3 (pH 2–3) на водные р-ры сульфата И. выпадает осадок гидроксисульфата $In(OH)SO_4 \cdot 2H_2O$. В присут. избытка сульфат-иона образуются комплексные ионы $[In(SO_4)_2]^-$ и $[In(SO_4)_3]^{3-}$, соответствующие им гидросульфаты кристаллизуются из р-ров, содержащих H_2SO_4.

Нитрат $In(NO_3)_3 \cdot 4{,}5H_2O$ – расплывающиеся на воздухе кристаллы; т. пл. 74 °С; при 100–160 °С разлагается до оксинитрата $InONO_3$, при 230–250 °С – до In_2O_3; хорошо раств. в воде и этаноле. Получают взаимод. металла с HNO_3. Используют для получения In_2O_3 и др. соединений И.

Ортофосфат $InPO_4$ – кристаллы с ромбич. решеткой; т. пл. 1600 °С; выше 1800 °С разлагается; плотн. 3,91 г/см³; не раств. в воде; разлагается р-рами щелочей и конц. минер. к-тами. Получают в виде дигидрата (к-рый обезвоживается выше 300 °С) при действии H_3PO_4 на р-ры солей И. Используют как добавку к шихте при произ-ве спец. стекол и к зубным цементам.

Св-ва важнейших галогенидов И. приведены в табл. 1.

Табл. 1. **СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ИНДИЯ**

Соединение	Цвет	Плотн., г/см³	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
InF_3	Бесцветный	4,51	>1300	1377	−1047
$InCl_3$	Бесцветный	3,46	586	546**	−537
In_2Cl_3	Светло-желтый	3,86	325	640	−549
InCl	Желтый*	4,18	224	591	−186
$InBr_3$	Светло-желтый	4,74	420	409**	−411
InI_3	Желтый*	4,72	207	447	−235
InI	Темно-красный	5,39	365	743	−116

* Для этих соед. известны также модификации красного цвета. ** Т-ра возгонки.

Безводный трифторид InF_3 не раств. в воде; получают его фторированием И., тригидрат $InF_3 \cdot 3H_2O$ – взаимод. оксида или гидроксида И. с фтористоводородной к-той. Тригидрат при нагр. разлагается с образованием оксифторида InOF; раств. в воде (5,8% по массе при 25 °С); разлагается при действии минер. к-т и щелочей. Безводный трихлорид $InCl_3$ очень гигроскопичен, расплывается на воздухе; раств. в воде (63% по массе при 20 °С), этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне; получают хлорированием металла при незначит. нагревании. Кристаллизуется из водных р-ров в виде тетрагидрата $InCl_3 \cdot 4H_2O$ с т. пл. 56 °С; при более высоких т-рах разлагается с образованием нерастворимого в воде оксихлорида InOCl. При сплавлении безводного $InCl_3$ с металлич. И. можно получить монохлорид, а также ряд промежут. хлоридов – In_3Cl_4, In_2Cl_3 и др. Они представляют собой комплексные соед., напр., сесквихлорид In_2Cl_3 имеет строение $In^{I}_3[In^{III}Cl_6]$. Все они гигроскопичны, при действии воды диспропорционируют на металлич. И. и $InCl_3$. Хлориды И. – промежут. продукты при получении И. высокой чистоты.

Трибромид и трииодид И. по св-вам напоминают $InCl_3$, но менее реакционноспособны (особенно InI_3). $InBr_3$ получают действием паров Br_2 на нагретый металл, InI_3 – сплавлением элементов. Используют их для синтеза соед. И. с полупроводниковыми св-вами. InI_3 и InI – компоненты наполнителя металлогалогенных ламп. В отличие от InCl и InBr моноиодид И. негигроскопичен и при комнатной т-ре почти не взаимод. с водой. Р-римость InI в воде $4{,}7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Его можно осаждать из водных р-ров, напр. при анодном растворении И.

Св-ва важнейших халькогенидов И. приведены в табл. 2. Для И. характерно образование халькогенидов типов In_2X, InX, In_2X_3, а также промежут. соед. между InX и In_2X_3 и в-в с бóльшим содержанием халькогена. Соед. In_2X метастабильны, плавятся инконгруэнтно, обладают большой летучестью; InX и In_2X_3 плавятся конгруэнтно. Халькогениды InS и InSe имеют слоистую структуру типа GaS со связью металл – металл. Для InTe характерна резкая анизотропия св-в: вдоль оси кристалла он имеет металлич. проводимость, в перпендикулярном направлении – полупроводниковую. Халькогениды И. не раств. в воде, реагируют с конц. к-тами и р-рами щелочей. Обладают полупровод-

никовыми св-вами. Получают халькогениды сплавлением соответствующих элементов. Соед. InX и In_2X_3, как и нек-рые сложные халькогениды, напр. $CuInSe_2$,– перспективные полупроводниковые материалы.

Соед. И. с элементами V гр. (InAs, InSb, InP)– полупроводниковые материалы.

Получение. Сырье для получения И.– отходы и промежут. продукты свинцово-цинкового и оловянного произ-в. И. выщелачивают из них серной к-той. Для отделения И. от сопутствующих металлов и концентрирования р-ров используют экстракцию, напр. р-ром ди-2-этилгексилфосфорной

Табл. 2.– СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ИНДИЯ

Соединение	Цвет	Плотн., г/см³	T пл., °C	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Ширина запрещенной зоны, эВ
In_2S_3	Красно-коричневый	4,9	1090	−351	1,1
InS	Красный	5,18	692	−121	
In_2Se_3	Темно-фиолетовый	5,67	890	−344	1,2
InSe	Темно-коричневый	5,7	660	−118	1,1
In_2Te_3	Черный	5,78	667	−192	1,0
InTe	Сине-стальной	6,29	696	−71	

к-ты в керосине, или ионный обмен, напр. на фосфорнокислых катионитах. Выделяют И. из р-ров электролизом либо цементацией на металлич. Al (т.е. вытеснением И. из р-ра по р-ции: $In^{3+} + Al^0 \rightleftarrows In^0 + Al^{3+}$) с послед. переплавкой под слоем щелочи.

Для очистки И. используют чаще всего электролитич. рафинирование, вакуумную обработку для удаления летучих примесей, зонную плавку или вытягивание кристаллов из расплава. Предложен также ряд методов очистки И. с промежут. образованием его соед., в частности хлоридов.

Определение. Качественно И. может быть обнаружен по сине-фиолетовому окрашиванию пламени или спектральным методом. Предложен ряд р-ций с CsCl, фторидом, тиоцианатом, оксалатом аммония, акридином, 8-гидроксихинолином и др., а также ряд цветных р-ций с ализарином, морином, алюминоном и др. реагентами. Эти хим. р-ции малоспецифичны и требуют предварит. отделения И. от большинства др. элементов.

Для количеств. определения И. применяют комплексонометрию, а также амперометрич. титрование с $K_4[Fe(CN)_6]$. Гравиметрич. методом И. определяют в виде In_2O_3, In_2S_3, 8-гидроксихинолината. Для определения малых кол-в И. используют радиоактивац., спектральный, полярографич. методы. Предварительно производится концентрирование И. методами экстракции, электролиза или соосаждения.

Применение. И. легирующая добавка к полупроводниковым Ge и Si; герметизирующий материал в вакуумных приборах и космич. аппаратах; материал для соединения пьезоэлектрич. кристаллов. Его используют также для нанесения покрытий на пов-сть подшипников, зеркал и рефлекторов, как компонент легкоплавких сплавов, применяемых в качестве припоев, в термоограничителях, предохранителях, сигнальных устройствах, в радиац. контурах ядерных реакторов.

Мировое произв-во И. (без СССР) ок. 60 т/год (1984). Осн. производители – Япония, Канада, США, Бельгия, Перу

И. токсичен; ПДК 0,1 мг/м³ (в США). Пыль И. и его соед. может вызвать воспалит. и склеротич. поражения легких, вредно действует на печень и селезенку. Р-римые соед. И. раздражают кожу, глаза, слизистые оболочки. По нек-рым данным, И. малотоксичен при введении в желудок и внутривенно

И. открыт Ф. Рейхом и И. Рихтером в 1863

Лит.: Федоров П.И., Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Химия галлия, индия и таллия, Новосиб., 1977; Химия и технология редких и рассеянных элементов, под ред. К.А. Большакова, т. 1, М., 1976, с. 281 325; Шека З.А., Шека И.А., Галогениды индия и их координационные соединения, К., 1981; Смирнов В.А., Дмитриев В.С., Редькин А.Н., Химия одновалентного индия, М., 1986; Яценко С.П., Индий: свойства и применение, М., 1987.

П. И. Федоров.

ИНДИКА́ТОРНАЯ БУМА́ГА, см. *Реактивные индикаторные бумаги.*

ИНДИКА́ТОРНЫЕ ТРУ́БКИ, предназначены для определения в воздухе разл. примесей, преим. токсичных – CO, SO_2, оксидов азота, Cl_2, этанола и др. Представляют собой герметизированные прозрачные (как правило, стеклянные) трубки диаметром ок. 4 или 7 мм, длиной 100 мм и более с наполнителем (дробленый силикагель, стеклянная или фарфоровая крошка и др.), обычно обработанным р-рами хим. реагентов. Если реагенты взаимод. друг с другом, их р-ры запаивают в разные ампулы, к-рые разбивают при использовании И. т. Для связывания мешающих определению в-в применяют хим. поглотители, помещаемые непосредственно в И. т. или в спец. фильтрующие приставки к ним.

При проведении анализа трубку вскрывают и с помощью спец. устройства пропускают через нее определенный объем исследуемого воздуха. Концентрацию контролируемой примеси устанавливают по длине или интенсивности окрашивания прореагировавшего слоя наполнителя. Простота и экспрессность анализа, а также наглядность результатов определения способствуют широкому использованию И. т. для контроля за содержанием вредных примесей в воздухе, особенно в рабочих зонах производств. помещений.

К. К. Булатицкий.

ИНДИКА́ТОРЫ (позднелат. indicator – указатель), хим. в-ва, изменяющие окраску, люминесценцию или образующие осадок при изменении концентрации к.-л. компонента в р-ре. Указывают на определенное состояние системы или на момент достижения этого состояния.

Различают И. обратимые и необратимые. Изменение окраски первых при изменении состояния системы (напр., *фенолфталеина* при изменении pH среды) м.б. повторено многократно. Необратимые И. подвергаются необратимым хим. превращениям, напр. азосоединения при окислении ионами BrO_3^- разрушаются. Индикаторы, к-рые вводят в исследуемый р-р, наз. внутренними, в отличие от внешних, р-цию с к-рыми проводят вне анализируемой смеси. В последнем случае одну или неск. капель аиализируемого р-ра помещают на бумажку, пропитанную И., или смешивают их на белой фарфоровой пластинке с каплей индикатора.

И. применяют чаще всего для установления конца к.-л. хим. р-ции, гл. обр. конечной точки титрования (к. т. т.). В соответствии с титриметрич. методами различают кислотно-основные, адсорбц., окислит.-восстановит. и комплексонометрич. И.

Кислотно-основные И. представляют собой р-римые орг соед., к-рые меняют свой цвет или люминесценцию в зависимости от концентрации ионов H^+ (pH среды). Примен. для установления конца р-ции между к-тами и основаниями (в т. ч. при кислотно-основном титровании) или др. р-ций, если в них участвуют ионы H^+, а также для колориметрич. определения pH водных р-ров. Наиб. важные кислотно-основные И. приведены в табл. 1. Причина изменения цвета И. в том, что присоединение или отдача протонов его молекулами связаны с заменой одних хромофорных групп другими или с появлением новых хромофорных групп.

Если И. слабая к-та HIn, то в водном р-ре имеет место равновесие: $HIn + H_2O \rightleftarrows In^- + H_3O^+$. Если И. – слабое основание In, то: $In + H_2O \rightleftarrows HIn^+ + OH^-$. В общем виде можно записать: $In_a + H_2O \rightleftarrows In_b + H_3O^+$, где In_a и In_b – соотв. кислая и основная формы И., к-рые окрашены различно. Константа равновесия этого процесса $K_{In} = [In_b][H_3O^+]/[In_a]$ наз. константой И. Цвет р-ра зависит от соотношения $[In_a]/[In_b]$, к-рое определяется pH р-ра. Считают, что цвет одной формы И. заметен, если ее концен-

Табл. 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	Интервал перехода	Окраска		Используемый р-р индикатора
		в кислой среде	в щелочной среде	
Малахитовый зеленый	0,0–2,0	Желтая	Зеленая	Насыщенный в этаноле
	11,5–14,0	Синяя	Бесцветная	
Метиловый фиолетовый	0,15–3,2	Желтая	Фиолетовая	0,1%-ный в воде
Метанило-вый желтый	1,2–2,3	Красная	Желтая	То же
Тропеолин 00	1,3–3,2	То же	То же	0,04%-ный в 50%-ном этаноле
Диметило-вый желтый	2,9–4,0	»–	»–	0,1%-ный в 90%-ном этаноле
Метиловый оранжевый	3,1–4,4	»	»–	0,04%-ный в воде
Метиловый красный	4,4–6,2	»	»	0,1%-ный в этаноле
Нейтральный красный	6,8–8,0	Синевато-красная	Оранжево-желтая	0,1%-ный в 70%-ном этаноле
Тропеолин 000	7,4–8,9	Желтовато-зеленая	Розовая	0,1%-ный в воде
Тропеолин 0	11,1–12,7	Желтая	Красно-коричневая	То же
Фенолфталеин	8,2–9,8	Бесцветная	Пурпурная	0,1%-ный в этаноле
Тимолфталеин	9,3–10,5	То же	Синяя	0,04 или 0,1 г в смеси (1:1) этанола и воды
Тимоловый синий	1,2–2,8	Красная	Желтая	0,04 г в 0,86 мл
	8,0–9,6	Желтая	Синяя	0,1 М NaOH
Крезоловый красный	0,2–1,8	Красная	Желтая	0,04 г в 1,05 мл
	7,0–8,8	Желтая	Пурпурная	0,1 М NaOH
Конгеновый синий	1,2–2,8	Красная	Желтая	0,04 г в 0,96 мл
	8,0–9,6	Желтая	Синяя	0,1 М NaOH

Табл. 2.– СМЕШАННЫЕ ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ТИТРОВАНИЯ

Состав	pT	Окраска	
		в кислой среде	в щелочной среде
0,1 г метилового оранжевого + 0,25 г индигокармина в 100 мл воды	4,1	Фиолетовая	Зеленая
1 часть 0,2%-ного водного р-ра метилового оранжевого + 1 часть 0,2%-ного р-ра флуоресцеина в этаноле	4,5–4,8	Красная	Зеленая флуоресценция
1 часть 0,2%-ного р-ра метиленового красного + 1 часть 0,1%-ного р-ра метиленового голубого в этаноле	5,4	Красновато-фиолетовая	Зеленая
1 часть 0,1%-ного р-ра фенолового красного в этаноле + 2 части 0,02%-ного водного р-ра метиленового голубого	7,3	Зеленая	Фиолетовая

трация в 10 раз превышает концентрацию др. формы, т. е. если отношение $[In_a]/[In_b] = [H_3O^+]/K_{In}$ равно 0,1 или 10. Изменение цвета И. отмечается в области $pH = pK_{In} \pm 1$, к-рый наз. интервалом перехода И. Изменение наиб. отчетливо, когда $[In_a] = [In_b]$ и $K_{In} = [H_3O]^+$, т. е. при $pH = pK_{In}$. Значение pH, при к-ром обычно заканчивается титрование, наз. показателем титрования pT. И. для титрования подбирают таким образом, чтобы интервал перехода окраски включал значение pH, какое должен иметь р-р в точке эквивалентности. Часто это значение pH не совпадает с pT используемого индикатора, что приводит к т. наз. индикаторной ошибке. Если в к. т. т. остается избыток неоттитрованного слабого основания или к-ты, ошибка наз. соотв. основной или кислотной.

Чувствительность И.– концентрация (в моль/л) определяемого иона (в данном случае H^+ или OH^-) в точке наиб. резкого перехода окраски. Различают: чувствительные к к-там И. с интервалом перехода в области щелочных значений pH (напр., фенолфталеин, тимолфталеин); чувствительные к основаниям И. с интервалом перехода в кислой области (как у диметилового желтого, метилового оранжевого и др.); нейтральные И., интервал перехода к-рых находится ок. pH 7 (нейтральный красный, феноловый красный и др.).

И. бывают с одной или двумя окрашенными формами; такие И. наз. соотв. одноцветными и двухцветными. Наиб. четкое изменение окраски наблюдалось бы у тех И., кислотная и основная формы к-рых окрашены в дополнит. цвета. Однако таких И. не существует. Поэтому, добавляя краситель, изменяют соответствующим образом окраски обеих форм. Так, у метилового красного переход от красного к желтому происходит в интервале 2 единиц pH, а если к р-ру добавить метиленовый синий, то переход окраски от красно-фиолетовой к зеленой наблюдается резко и отчетливо при pH 5,3. Подобного эффекта можно добиться, если использовать смесь двух индикаторов, цвета к-рых дополняют дру. друга. Такие И. наз. смешанными (табл. 2).

Смеси И., к-рые непрерывно изменяют свой цвет во всей области значений pH от 1 до 14, наз. универсальными. Их используют для приблизит. оценки pH р-ров.

На изменение окраски И. оказывают влияние его концентрации. Для двухцветных И. чем выше концентрация, тем изменение окраски менее резко, т. к. спектры поглощения обеих форм накладываются друг на друга в большей степени и становится труднее определить изменение окраски. Обычно используют одно и то же минимальное (неск. капель р-ра) кол-во И.

Интервал перехода многих И. зависит от т-ры. Так, метиловый оранжевый меняет свою окраску при комнатной т-ре в интервале pH 3,4–4,4, а при 100 °C в интервале pH 2,5–3,3. Это связано с изменением ионного произведения воды.

Присутствующие в р-ре коллоидные частицы адсорбируют И., что приводит к полному изменению его цвета. Для исключения ошибки в присут. положительно заряженных коллоидных частиц следует применять И.-основания, а в присут. отрицательно заряженных – И.-кислоты.

При титровании в обычных условиях необходимо учитывать влияние растворенного CO_2, особенно при использовании И. с $pK_{In} > 4$ (напр., метилового оранжевого, метилового красного, фенолфталеина). Иногда CO_2 предварительно удаляют кипячением или титруют р-р в отсутствие контакта с атмосферой.

Влияние посторонних нейтральных электролитов (солевой эффект) проявляется в смещении равновесия И. В случае И.-кислот интервал перехода смещается в более кислую область, а в случае И.-оснований – в более щелочную.

В зависимости от природы р-рителя меняются окраски И., их pK_{In} и чувствительность. Так, метиловый красный в воде дает переход окраски при более высоких значениях активности ионов H^+, чем бромфеноловый синий, а в этиленгликолевом р-ре наоборот. В водно-метанольных и водно-этанольных р-рах изменение по сравнению с водной средой незначительно. В спиртовой среде И.-кислоты более чувствительны к ионам H^+, чем И.-основания.

Хотя при титровании в неводных средах обычно к. т. т. устанавливают потенциометрически с помощью стеклянного индикаторного электрода, используют также кислотно-основные И. (табл. 3).

Чаще всего для титрования слабых оснований применяют метиловый красный в диоксане или кристаллический фиолетовый в безводной CH_3COOH; при титровании слабых к-т – тимоловый синий в ДМФА.

Поведение И. в неводной и водной средах аналогично. Напр., для слабой к-ты HIn в р-рителе SH можно записать равновесие: $HIn + SH \rightleftarrows In^- + SH_2^+$. Механизм действия И. такой же, как и в воде, только в неводных средах пользуются соответствующими шкалами кислотности (pH_p, pA; см. *Кислотно-основное титрование*).

В качестве кислотно-основных И. используют также *люминесцентные индикаторы*, меняющие цвет и интенсивность

Табл. 3. **КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ИНДИКАТОРЫ ДЛЯ ТИТРОВАНИЯ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ**

Индикатор	Определяемые в-ва и р-ритель	Изменение окраски	Используемый р-р индикатора
Азофиолетовый	Фенолы, енолы, имиды в ДМФА или пиридине, к-ты в этилендиамине	Оранжевая голубая	Насыщенный в бензоле
Бромфеноловый синий	Амины, алкалоиды, сульфамидные препараты в хлорбензоле, $CHCl_3$, этаноле или безводной CH_3COOH	Фиолетовая желтая	0,1%-ный в бензоле
Конго красный	Амины в диоксане	Красная синяя	0,1%-ный в метаноле
о-Нитроанилин	Фенолы в этилендиамине	Желтая оранжево-красная	0,15%-ный в метаноле
Кристаллический фиолетовый	Основания, амины, алкалоиды, аминокислоты, пуриновые основания в безводной CH_3COOH	Голубая зеленая	0,1%-ный в безводной CH_3COOH
Метиловый фиолетовый	Амины, производные антипирина, алкалоиды в безводной CH_3COOH	Зеленая желтая	0,1%-ный в безводной CH_3COOH
п-Гидроксиазобензол	Карбоновые к-ты в ацетоне	Бесцветная желтая	0,1%-ный в бензоле
Тимоловый синий	Алкалоиды, к-ты в ДМФА, метаноле, этиленгликоле	Желтая синяя	0,1%-ный в метаноле
Тимолсульфофталеин	То же	То же	То же
Тропеолин 00	Алкалоиды (в т ч. кофеин) в безводной CH_3COOH	Желтая фиолетовая	0,1%-ный в безводной CH_3COOH
Пикриновая к-та	Фенолы в этилендиамине	Желтая бесцветная	0,1%-ный в этаноле

флуоресценции в зависимости от pH и позволяющие титровать сильно окрашенные и мутные р-ры.

Для титрования слабых к-т применяются т наз. индикаторы помутнения в-ва, образующие обратимые коллоидные системы, коагулирующие в очень узком интервале pH (напр., изонитроацетил-*п*-аминобензол дает муть при pH 10,7–11,0). В качестве кислотно-основных И. можно использовать комплексы металлов с металлохромными индикаторами (см. ниже); эти комплексы, разрушаясь, изменяют окраску р-ра в узком интервале pH.

Для определения орг. к-т и оснований в воде в присут. несмешивающегося с ней р-рителя применяют т наз. амфиндикаторы, к-рые представляют собой соли И.-кислот (напр., тропеолина 00) с разл. орг основаниями (напр., алкалоидами). Эти И. хорошо раств. в орг р-рителях, плохо в воде; отличаются высокой чувствительностью.

Адсорбционные И. в-ва, способные адсорбироваться на пов-сти осадка и менять при этом окраску или интенсивность люминесценции Эти И., как правило, обратимы и используются в осадительном титровании В первую очередь осадком адсорбируются ионы, идентичные тем, к-рые входят в состав самого осадка, после чего адсорбируется И. Большая группа И. красители (табл 4), адсорбирующиеся пов-стью осадка с образованием солей с ионами, содержащимися в осадке. Напр., р-р эозина розового цвета, к-рый не меняется при добавлении $AgNO_3$. Но при титровании р-ром KBr выпадающий осадок адсорбирует ионы Ag^+, к-рые присоединяют к себе анионы эозина. Осадок при этом становится красно-фиолетовым. В к. т. т., когда оттитрованы все ионы Ag^+, окраска осадка исчезает и р-р становится снова розовым.

Табл 4. **АДСОРБЦИОННЫЕ ИНДИКАТОРЫ** (титрант $AgNO_3$)

Индикатор	Титруемый ион	Изменение окраски
Ализариновый красный	SCN	Желтая красная
Флуоресцеин	Cl , Br I SCN	Зеленовато-желтая розовая
Флуоресцеин-комплексон	Br I SCN	Желтая розовая
Эозин	Br I	Желтовато-красная красновато-фиолетовая
Эритрозин	I	То же

Неорг. адсорбц. И. образуют с ионами титранта цветной осадок или комплекс (как, напр., применяемые в качестве индикаторов ионы CrO_4^- и SCN^- в аргентометрии).

В качестве адсорбц. И. применяются также нек-рые кислотно-основные, окислит.-восстановит. и комплексонометрич. индикаторы, св-ва к-рых (константы кислотной диссоциации, окислит.-восстановит. потенциалы и константы устойчивости комплексов с катионами металлов) в адсорбир. состоянии зависят от природы и концентрации ионов на пов-сти осадка.

Окислит.-восстановит. И.–в-ва, способные изменять окраску в зависимости от окислит.-восстановит. потенциала р-ра. Применяют для установления к. т. т. окислит.-восстановит. титрования и для колориметрич. определения окислит.-восстановит. потенциала (преим. в биологии). Такими И. служат, как правило, в-ва, к-рые сами подвергаются окислению или восстановлению, причем окисленная (In_{Ox}) и восстановленная (In_{Red}) формы имеют разные окраски.

Для обратимых окислит.-восстановит. И. можно записать: $In_{Ox} + ne \rightleftarrows In_{Red}$, где n – число электронов. При потенциале E отношение концентраций обеих форм И. определяется *Нернста уравнением:*

$$E = E_{In} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[In_{Ox}]}{[In_{Red}]},$$

где E_{In} – реальный окислит.-восстановит. потенциал индикатора, зависящий от состава р-ра. Интервал перехода окраски практически наблюдается при изменении отношения $[In_{Ox}]/[In_{Red}]$ от 0,1 до 10, что при 25 °C соответствует ΔE (в В) $= E_{In} \pm (0{,}059/n)$. Потенциал, соответствующий самому резкому изменению цвета, равен E_{In}. При выборе И. учитывают гл. обр. значения E_{In}, коэф. молярного погашения обеих форм И. и потенциал р-ра в точке эквивалентности. При титровании сильными окислителями ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$ и др.) применяют И., имеющие сравнительно высокие E_{In}, напр. дифениламин и его производные; при титровании сильными восстановителями [солями Ti(III), V(II) и т. д.] применяют И. с относительно низкими E_{In}, напр. сафранин, метиленовый голубой (табл. 5).

Табл. 5 **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИНДИКАТОРЫ**

Индикатор	E_{In}, В (при pH → 0)	Окраска	
		окисленной формы	восстановленной формы
Дифенил-амин-2,2′-дикарбоновая к-та	1,26	Сине-фиолетовая	Бесцветная
1,10-Фенантролин + Fe(II)	1,14	Бледно-голубая	Красная
Фенилантраниловая к-та	1,08	Красно-фиолетовая	Бесцветная
Эриоглауцин А	0,99	Оранжевая	Желтая
Дифениламин	0,76	Фиолетовая	Бесцветная
Дифенилбензидин	»	То же	То же
Метиленовый голубой	0,53	Синяя	Бесцветная
Индиготетрасульфоновая к-та	0,36	Синяя	Бесцветная
Сафранин Т	0,24	Красная	Бесцветная

Нек-рые в-ва изменяют свою окраску необратимо, напр. при окислении разрушаются с образованием бесцв. продуктов, как индиго под действием гипохлоритов или нафтоловый сине-черный под действием ионов BrO_3^-.

Комплексонометрические И.–в-ва, образующие с ионами металлов (М) окрашенные комплексы, по цвету отличающиеся от самих И. Применяются для установления к. т. т в *комплексонометрии*. Устойчивость комплексов металлов с И. (In) меньше, чем соответствующих комплексо-

натов, поэтому в к. т. т. комплексоны вытесняют И. из комплексов с металлами. В момент изменения окраски в точке эквивалентности [In] = [MIn] и, следовательно, $pM = -\lg K_{MIn}$, где $pM = -\lg[M]$ наз. точкой перехода И., K_{MIn} – константа устойчивости комплекса металла с И. Ошибка при титровании связана с тем, что нек-рое кол-во иона металла может присоединяться к И., а не к титранту.

Наиб. часто используют т. наз. металлохромные И. (табл. 6) – орг. в-ва, образующие с катионами металлов р-римые в воде интенсивно окрашенные (ε_λ 10^4–10^5) внутрикомплексные соединения. Эти соед. должны быть достаточно устойчивы, чтобы образовываться при очень низких концентрациях ионов металлов. Индикатор и его комплекс должны находиться в истинном р-ре. Для повышения р-римости реагента и комплекса обычно вводят смешивающийся с водой р-ритель. Комплекс металла с И. должен быть лабильным и быстро разрушаться под действием комплексона. Различают селективные и универсальные металлохромные И., взаимодействующие соотв. с небольшим числом или с мн. катионами. К первым относятся, напр., *тайрон*, галлион, ко вторым – *арсеназо I*, *пиридилазонафтол* (ПАН), *пирокатехиновый фиолетовый*, *ксиленоловый оранжевый*, *метилтимоловый синий*, *хромазурол* и др. Иногда в качестве комплексонометрич. И. применяют комплексонат к.-л. иона (напр., $[CuY]^{2-}$, где Y – анион этилендиаминтетрауксусной к-ты) в смеси с металлохромным И., напр. ПАН. При введении определяемого иона M^{2+} происходит р-ция: $M^{2+} + [CuY]^{2-} + ПАН \rightleftarrows [MY]^{2-} + [CuПАН]^{+}$. При титровании к.-л. комплексоном в к. т. т. окраска р-ра меняется от фиолетовой к желто-оранжевой, т. е. очень контрастно. При комплексонометрич. определении Cu используют в качестве индикатора ее комплекс с ПАН, адсорбированный на пов-сти осажденного AgI. В этом случае можно определять Ag и Cu при совместном присутствии: в кислой среде р-ром KI оттитровывают сначала ионы Ag, а затем комплексоном – ионы Cu.

Применяются также т. наз. неокрашенные комплексонометрич. И., избирательно взаимодействующие с ионами определяемого металла с образованием слабо окрашеных (ε_λ 10^3) комплексов, напр. *сульфосалициловая кислота* при титровании Fe (III). Флуоресцентные комплексонометрич. И. (или металлофлуоресцентные И.) взаимод. с катионами металлов с образованием интенсивно флуоресцирующих хелатов (см. *Люминесцентные индикаторы*).

Впервые об И. сообщил англ. физик и химик Р. Бойль в 1664.

О применении И. на носителях см. *Реактивные индикаторные бумаги* и *Индикаторные трубки*.

Лит.: Индикаторы, пер. с англ., т. 1–2, М., 1976; Денеш И., Титрование в неводных средах, пер. с англ., М., 1971; Коренман И. М., Новые титриметрические методы, М., 1983.

Л. Н. Симонова.

Табл. 6. **МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ ИНДИКАТОРЫ**

Индикатор	Определяемый металл	pH	Изменение окраски (MIn → In)
Арсеназо I (уранон)	Ca	10	**Фиолетовая красно-оранжевая**
	Mg	10	
	U(IV)	1,7	
	Th(IV)	1,7 3,0	**Фиолетовая оранжевая**
Галлион	Ga	2	Синяя розовая
ПАР [4-(2-пиридилазо)резорции]	Bi(III)	1 2	Красная желтая
	Cd	8 10	То же
	Cu	5 11	»
	In	2,5	»
	Ni	5	»
Кальцихром (кальцион ИРЕА)	Ca	13	Красная синяя
		11 13	Ярко-розовая синяя
Эриохромовый черный Т (солохромовый черный Т, хромогеновый черный Т)	Cd	6,8 11,5	Красная синяя
	In	8 10	То же
	Mg	10	»
	Zn	6,8 10	»
ПАН	Cu	4,5	Красная желтая
Ксиленоловый оранжевый	Bi(III)	1 3	То же
	Ca	10,5	Сине-фиолетовая серая
	Cd	5 6	Розовая желтая
	Cu	4 6	Красно-фиолетовая желтая
	Pb	5 6	То же
	Th(IV)	1,6 3,5	Розовая желтая
Пирокатехиновый фиолетовый	Bi	2 3	Синяя желтая
	Co	9,3	Синяя красновато-пурпурная
	Cu	5 6,3	Синяя желтая
	In	5 6	То же
	Pb	5,5	»
Алюминон	Al	4,4	Красная сине-фиолетовая
	Ca	8,5 9,9	Красно-фиолетовая желтая
Мурексид	Ca	10	Розовая или красная фиолетовая
	Cu	4	Оранжевая красная
	Ni	8,5 11,5	Желтая пурпурная
	Th(IV)	2,5	Желтая розовая

ИНДИЯ АНТИМОНИД InSb, серые кристаллы с металлич. блеском, решетка кубическая типа сфалерита ($a = 0{,}647877$ нм, $z = 4$, пространств. группа $F\bar{4}3m$); т. пл. 525,2 °C; плотн. 5,775 г/см³, жидкого – 6,430 г/см³ (550 °C); C_p^0 49,56 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 65,35 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 30,66 кДж/моль; S_{298}^0 87,44 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; теплопроводность 30–40 Вт/(м·К) при 200 К. Полупроводник: ε 17,7 (– 196 °C); ширина запрещенной зоны 0,2355 эВ (0 К), 0,180 эВ (298 К); эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0{,}013m_0$, дырок $m_p = 0{,}42m_0$ (m_0 – масса своб. электрона); при 77 К подвижность электронов $1{,}1 \cdot 10^6$ см²/(В·с), дырок $9{,}1 \cdot 10^3$ см²/(В·с).

И. а. устойчив на воздухе и в парах воды при т-рах до ~ 300 °C. Взаимод. с конц. HNO_3 и смесями HNO_3 и фтористоводородной к-ты, HNO_3 и соляной к-ты, HNO_3, винной и молочной к-т, H_2O_2 и винной к-ты, H_2O_2 и фтористоводородной к-ты. Для травления пов-сти кристаллов с целью обнаружения дефектов и удаления загрязнений наиб. часто используют смесь состава $5HNO_3 : 3CH_3COOH : 3HF$.

Получают И. а. сплавлением In со Sb в кварцевом контейнере в вакууме (~ 0,1 Па) при 800–850 °C. Очищают зонной плавкой в атмосфере H_2. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского в атмосфере инертного газа (Ar, He, N_2) или H_2 либо в вакууме (~ 50 кПа). Эпитаксиальные пленки получают: осаждением из р-ра InSb в расплаве In при 350–450 °C; методом молекулярно-лучевой эпитаксии (р-цией мол. пучков In и Sb в вакууме 10^{-9} Па с послед. осаждением на нагретую до 400–500 °C подложку); методом вакуумного напыления (пары InSb в вакууме ~ 10^{-4} Па конденсируются на нагретой до 350–400 °C подложке из InSb). И. а. полупроводниковый материал для фотоприемников ИК излучения, датчиков эффекта Холла, усилителей электрич. мощности.

Лит. Полупроводниковые соединения $A^{III}B^{V}$, под ред. Р. Виллардсона и Х. Гёринга, пер. с англ., М., 1967, с. 327 42, 476 83; Горелик С. С., Дашевский М. Я., Материаловедение полупроводников и металловедение, М., 1973; Нашельский А. Я., Технология полупроводниковых материалов, М., 1987.

М. Г. Мильвидский

ИНДИЯ АРСЕНИД InAs, серые кристаллы с металлич. блеском, решетка кубическая типа сфалерита ($a = 0{,}605886$ нм, $z = 4$, пространств. группа $F\bar{4}3m$); т. пл. 943 °C; плотн. 5,666 г/см³, жидкого 5,850 г/см³ (970 °C); C_p^0 49,32 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 77,2 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 57,9 кДж/моль· S_{298}^0 76 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $5{,}19 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; теплопроводность 122 Вт/(м·К). Полупроводник: ε 11,7; ширина запрещенной зоны 0,43 эВ

(0 К), 0,46 эВ (300 К); эффективная масса электроиов проводимости $m_e = 0{,}22m_0$, дырок $m_p = 0{,}33m_0$ (m_0 – масса своб. электрона); подвижность электронов $3{,}4 \cdot 10^4$ см^2/(В·с) при 300 К и $8{,}2 \cdot 10^4$ см^2/(В·с) при 77 К, подвижность дырок 460 см^2/(В·с) при 300 К и 690 см^2/(В·с) при 77 К.

И. а. устойчив на воздухе и в парах воды до ~ 300 °С. Взаимод. с конц. соляной и серной к-тами, водными р-рами сильных окислителей (напр., H_2O_2), смесями азотной, фтористоводородной и уксусной к-т, а также азотной и соляной к-т с H_2O_2. Эти смеси используют для травления пов-сти кристаллов И. а. с целью обнаружения дефектов и удаления загрязнений.

Получают И. а. в кварцевых ампулах взаимод. расплава In с парами As, давление к-рых составляет 32,7 кПа при 800–900 °С. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского вытягиванием из-под слоя флюса жидкого B_2O_3 в атмосфере инертного газа (Ar, He, N_2) при давлении 40–50 кПа (осн. способ), направленной кристаллизацией из расплава при давлении паров As 32,7 кПа. Эпитаксиальные пленки получают: осаждением из р-ра InAs в расплаве In при 650–700 °С; осаждением из газовой фазы: пары $AsCl_3$ или HCl пропускают над расплавом In, образовавшиеся при этом хлориды In переносятся в зону р-ции и взаимод. с парами $AsCl_3$ или AsH_3 при 700 °С, давая InAs; методом молекулярно-лучевой эпитаксии (р-цией мол. пучков In и As в вакууме 10^{-9} Па с послед. осаждением на нагретую до 400–500 °С подложку). Для получения монокристаллов и пленок со св-вами полупроводников *n*- или *p*-типа используют добавки соотв. Te, Se, Sn или Zn, Cd, Mn. И. а. – полупроводниковый материал для фотоприемников ИК излучения, датчиков эффекта Холла.

Лит. см. при ст *Индия антимонид.* *М. Г. Мильвидский.*

ИНДИЯ ГАЛОГЕНИДЫ, см. *Индий.*

ИНДИЯ ОКСИДЫ. Сесквиоксид In_2O_3 – светло-желтые или зеленовато-желтые кристаллы с кубич. решеткой (a = 1,01194 нм, z = 16, пространств. группа *Ia*3): плотн. 7,18 г/см^3. Под давлением выше 6,5 ГПа при 300–400 °С образуется модификация с гексагон. решеткой типа корунда, устойчивая при обычном давлении (a = 0,5487 нм, c = 1,4510 нм, z = 6, пространств. группа *R*3*c*); плотн. 7,3 г/см^3. Т. пл. 1910 °С; выше 1200 °С начинает возгоняться с диссоциацией на In_2O и O_2; т. кип. ~ 3300 °С; C_p^0 92 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 84 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 272 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 926 кДж/моль; S^0_{298} 108 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (в гПа) = 16,478 – 27791/T. Полупроводник *n*-типа, ширина запрещенной зоны 0,5 эВ (300 К). Диамагнитен. Электрич. проводимость зависит от давления O_2; при ~ 10 Па наблюдается обратимый переход к металлич. проводимости.

In_2O_3 не раств. в воде. При нагр. легко взаимод. с минер. к-тами, при 300–500 °С – с галогенами. При 700–800 °С восстанавливается H_2 и С до металла. С аммиаком при 600–630 °С образует InN, при спекании с оксидами и карбонатами металлов – индаты, напр. $NaInO_2$.

Получают In_2O_3 прокаливанием нитрата или гидроксида In, в виде пленок распылением индия в присут. O_2, термич. разложением паров ацетилацетоната In и др. In_2O_3 основа прозрачных электропроводящих пленок (обычно легированных SnO_2) на стекле, слюде, лавсане и др. материалах, используемых для изготовления жидкокристаллич. дисплеев, электродов фотопроводящих элементов, высокотемпературных топливных элементов, резисторов и др., в смеси с AgO материал электрич. контактов в радиотехнике и электронике; компонент шихты спец. стекол, поглощающих тепловые нейтроны; перспективный полупроводниковый материал.

Гемиоксид In_2O – черное твердое в-во; т. пл. ~ 325 °С; плотн. 6,99 г/см^3; для газа $\Delta H^0_{обр}$ – 55 кДж/моль. Легко окисляется; с к-тами реагирует с выделением H_2. М. б. получен (в смеси с In и In_2O_3) термич. разложением $In_2(C_2O_4)_3$. Пары In_2O образуются при нагр. смеси In с In_2O_3, ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (в гПа) = 10.58 – 13150/T

Соответствующий In_2O_3 гидроксид $In(OH)_3$ – бесцв. кристаллы с кубич. решеткой; плотн. 4,33 г/см^3. Свежеосажденный гидроксид легко взаимод. с разб. минеральными и нек-рыми орг. к-тами. С разб. р-рами щелочей, а также с аммиаком не реагирует. С конц. р-рами щелочей образует индаты. Выше 200 °С разлагается до In_2O_3. Получают действием NH_3 на р-ры $In(NO_3)_3$, подкисленные уксусной к-той. Используют для получения In_2O_3 и др. соединений In.

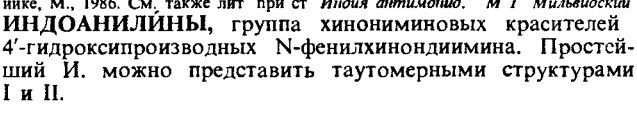
Лит. см. при ст. *Индий.* *П. И. Федоров.*

ИНДИЯ ФОСФИД InP, серые кристаллы с металлич. блеском, решетка кубическая типа сфалерита (a = 0,586875 нм, z = 4, пространств. группа $F\bar{4}3m$); т. пл. 1070 °С; плотн. 4,787 г/см^3; C_p^0 46,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 54,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 90,3 кДж/моль; S^0_{298} 62,7 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения $4{,}75 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$; теплопроводность 67,2 Вт/(м·К). Полупроводник: ε 12,1; ширина запрещенной зоны 1,42 эВ (0 К), 1,28 эВ (300 К); эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0{,}07m_0$, дырок $m_p = 0{,}4m_0$ (m_0 – масса своб. электрона); подвижность электронов 5000 см^2/(В·с) при 300 К и 23500 см^2/(В·с) при 78 К, подвижность дырок 150 см^2/(В·с) при 300 К. Устойчив на воздухе до т-ры ~ 300 °С. Взаимод. со смесями к-т – HNO_3 и HF, HNO_3 и соляной. Для травления пов-сти кристаллов И. ф. с целью обнаружения дефектов и удаления загрязнений используют р-ры Br_2 в метаноле, а также смеси H_2SO_4 с H_2O_2 и H_2O.

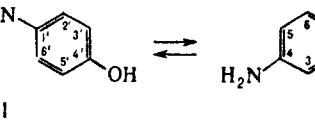
Получают И. ф. в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах взаимод. нагретого до ~ 850 °С расплава In с парами P, давление к-рых составляет ~ 500 кПа. Образующийся расплав InP подвергают горизонтальной направленной кристаллизации. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского вытягиванием из-под слоя флюса жидкого B_2O_3 в атмосфере инертного газа (Ar, He, N_2) при давлении ~ 5000 кПа. Эпитаксиальные пленки получают: кристаллизацией из р-ра InP в расплаве In при 700–750 °С; осаждением из газовой фазы (пары PCl_3 пропускают над расплавом In при ~ 800 °С, образовавшиеся при этом пары хлоридов In переносятся в зону осаждения и взаимод. с парами PCl_3 или PH_3 при 650–700 °С, давая InP, кристаллизующийся на монокристаллич. подложке); методом молекулярно-лучевой эпитаксии (взаимод. мол. пучков In и P на нагретой до 500–600 °С монокристаллич. подложке в высоковакуумной камере при давлении ~ 10^{-9} Па). Для получения полупроводниковых монокристаллов и пленок *n*-типа в качестве легирующих примесей используют Te, Se, S, Sn, а *p*-типа Zn Cd. Для придания монокристаллам полуизолирующих св-в их легируют Fe. И. ф. – полупроводниковый материал для инжекц. лазеров, светодиодов, СВЧ генераторов, транзисторов, фотоприемников.

Лит. Марина Л. И., Нашельский А. Я., Колесник Л. И. Полупроводниковые фосфиды $A^{III}B^{V}$ в твердые растворы на их основе, М., 1974, Мильвидский М. Г., Полупроводниковые материалы в современной электронике, М., 1986. См. также лит. при ст *Индия антимонид.* *М. Г. Мильвидский*

ИНДОАНИЛИНЫ, группа хининиминовых красителей 4′-гидроксипроизводных N-фенилхинондиимина. Простейший И. можно представить таутомерными структурами I и II.



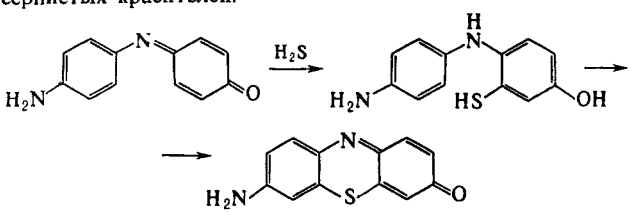
I II



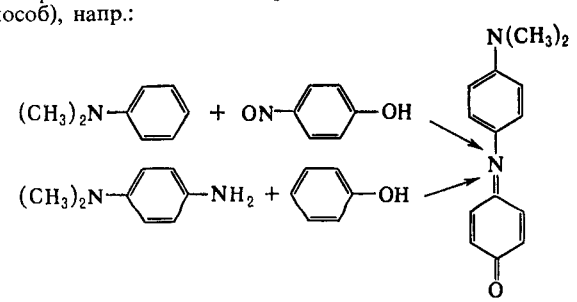
III

Обычно И. содержат алкильные или арильные группы при концевом атоме N и имеют структуру типа III, где X = Cl$^-$, $CH_3SO_4^-$, ClO_4^- или др. анион минер. к-ты. И. кристаллы от синего до синевато-зеленого цвета; раств. в полярных

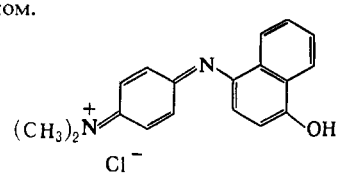
орг. р-рителях, минер. к-тах, водных р-рах щелочей; И. типа III раств. в воде. Разб. к-тами И. разлагаются до *п*-бензохинона и соответствующего N-замещенного *п*-фенилендиамина. Восстанавливаются Na_2S, $Na_2S_2O_4$ до бесцв. 4-гидрокси-4′-аминодифениламинов, вновь переходящих в И. под действием окислителей (HgO, AgO, O_2); на этом основано применение И. как окислит.-восстановит. индикаторов. Благодаря наличию ионизирующихся амино- и гидроксигрупп И. обратимо меняют окраску при изменении pH среды. Подобно *п*-бензохинону взаимод. с $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$, NaHS, ароматич. аминами, образуя продукты замещения в ядре; при этом заместитель вступает преим. в *орто*-положение к центр. атому N. Присоединение группы SH с послед. окислит. циклизацией (100–120 °C; среда – водный р-р Na_2S_n) – важный процесс при получении на основе И. сернистых красителей:



Получают И. взанмод. *п*-нитрозоариламина с фенолом или *п*-нитрозофенола с ариламином (нитрозный способ); совместным окислением ($K_2Cr_2O_7$, NaClO) *п*-арилендиамина с фенолом или *п*-аминофенола с ариламином (окислит. способ), напр.:



Основной краситель нафтоловый синий (ф-ла IV) получают нитрозированием диметиланилина действием $NaNO_2$ в солянокислом р-ре с послед. взанмод. при 0–5 °C с 1-нафтолом.



IV

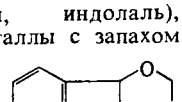
В цветной фотографии синие И. образуются окислит. способом в процессе проявления, когда фенольная компонента вводится в состав эмульсии вместе с AgBr (окислитель, активированный в местах засвечивания), а *п*-аминодиалкиланилин в состав проявителя.

Из-за низкой хим. стойкости И. как красители для текстиля утратили свое значение, но широко используются как промежут. продукты для синтеза оксазиновых, тиазиновых и сернистых красителей.

Лит. Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984

С. И. Попов

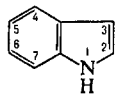
ИНДОКСА́Н (индано[2,3-*d*]-1,3-диоксан, индолаль), мол. м. 176,22; зеленовато-желтые кристаллы с запахом цветов жасмина; т. пл. 36.6–37,4 °C, т. кип. 119–120 °C/3 мм рт. ст., n_D^{20} 1,554; раств. в этаноле и бензоле, не раств. в воде. Получается конденсацией индена с



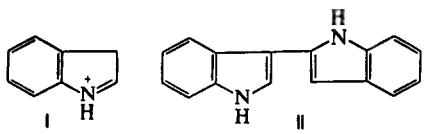
формальдегидом. Применяется для составления парфюм. композиций и отдушек для мыла. Т. всп. 121 °C, т. самовоспл. 408 °C, температурные пределы взрываемости 122–152 °C.

Л. А. Хейфиц

ИНДО́Л (бензо[*b*]пиррол), мол. м. 117,18; бесцв. кристаллы со слабым запахом нафталина; т. пл. 52,5 °C, т. кип. 254 °C; d_4^{56} 1,0718; возгоняется при нагр. до 150 °C; μ $7{,}03 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (бензол, 25 °C); перегоняется с парами воды, диэтилового эфира и NH_3; хорошо раств. в орг. р-рителях, горячей воде, жидком NH_3. Молекула имеет плоскую конфигурацию.

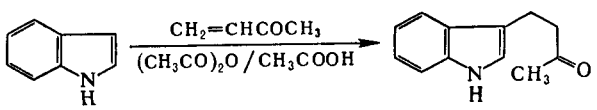


И.–слабое основание (pK_a –2,4). При протонировании образует катион 3*H*-индолия (ф-ла I), к-рый при взаимод. с нейтральной молекулой И. дает димер (II).

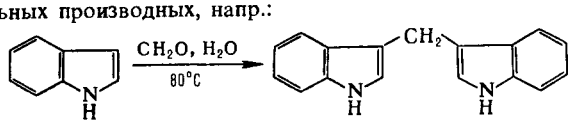


I II

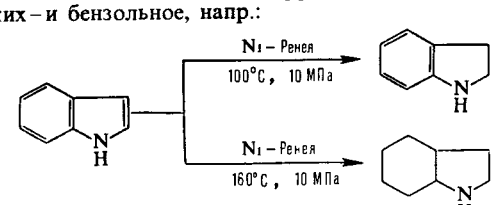
Как слабая к-та (pK_a 17), И. с Na в жидком NH_3 образует N-натрийиндол, с KOH при 130 °C – N-калийиндол. Обладает ароматич. св-вами. Электроф. замещение идет гл. обр. в положение 3. Нитрование обычно осуществляется бензоилнитратом, сульфирование – пиридинсульфотриоксидом, бромирование – диоксандибромидом, хлорирование – SO_2Cl_2, алкилирование – активными алкилгалогенидами. Ацетилирование в уксусной к-те также идет в положение 3, в присут. CH_3COONa – в положение 1; в уксусном ангидриде образуется 1,3-диацетилиндол. И. легко присоединяется по двойной связи α,β-непредельных кетонов и нитрилов, напр.:



Взаимод. с альдегидами приводит к образованию дииндолильных производных, напр.:



Аминометилирование (р-ция Манниха) в мягких условиях протекает в положение 1, в жестких – в положение 3. Замещение в бензольное кольцо (преим. в положения 4 и 6) идет лишь в кислых средах при блокированном положении 3. В присут. H_2O_2, надкислот или на свету И. окисляется в индоксил, к-рый затем превращ. в тример или индиго. Более жесткое окисление под действием O_3, MnO_2 приводит к разрыву пиррольного кольца с образованием 2-формамидобензальдегида. При гидрировании И. водородом в мягких условиях восстанавливается пиррольное кольцо, в более жестких – и бензольное, напр.:



И. содержится в эфирных маслах жасмина и цитрусовых, входит в состав кам.-уг. смолы. Кольцо И. – фрагмент молекул важных прир. соединений (напр., триптофана, серотонина, мелатонина, буфотенина).

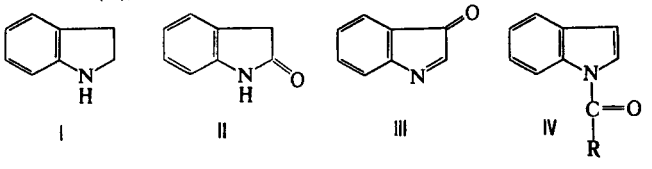
Обычно И. выделяют из нафталиновой фракции кам.-уг. смолы или получают дегидрированием *о*-этиланилина с послед. циклизацией образующегося продукта. И. и его

производные синтезируют также циклизацией арилгидразонов карбонильных соед. (р-ция Фишера), взаимод. ариламинов с α-галоген- или α-гидроксикарбонильными соед. (р-ция Бишлера) и др.

Ядро И. входит в состав *индольных алкалоидов*. Сам И.– фиксатор запаха в парфюмерии, его производные используют в произ-ве биологически активных соед. (гормонов, галюциногенов) и лек. ср-в (напр., индопана, индометацина).

Лит. Гетероциклические соединения под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 3, М., 1954, Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, М., 1966, Грандберг И. И., «Ж. орган. химии», 1983, т. 19, в. 11, с. 2439–50, Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 488–588, Sundberg R. J., The chemistry of indoles, N. Y., 1970 *И. И. Грандберг*

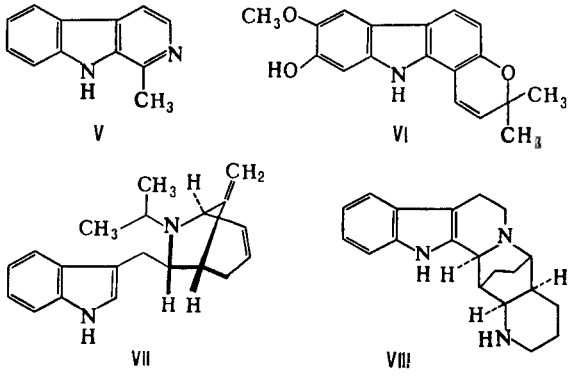
ИНДОЛЬНЫЕ АЛКАЛОИДЫ, содержат в молекуле ядро индола или его производных – дигидроиндола (ф-ла I), оксиндола (II), псевдоиндоксила (III), N-ацилиндола (IV).



I II III IV

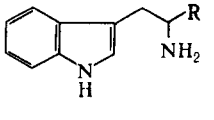
Наиб. богаты ими растения семейств кутровых (Apocynaceae), мареновых (Rubiaceae), логаниевых (Loganiaceae).

Различают два осн. класса И. а. К первому, сравнительно малочисленному, относятся алкалоиды, содержащие одинаковые индольные ядра. Чем сложнее структура этих в-в, тем реже они встречаются в природе. Напр., гарман (V) находится в растениях 10 семейств, коенигин (VI) обнаружен только в семействе Rutaceae, педункуларин (VII) – в семействе Elaeocarpaceae, нитрарин (VIII) – только в роде Nitraria семейства Zygophyllaceae.

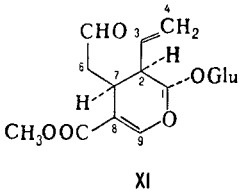


V VI VII VIII

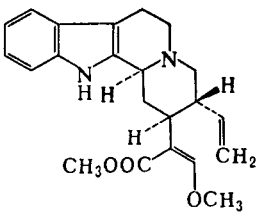
Второй класс включает ок. 1200 представителей и характеризуется содержанием двух структурных единиц: индольной – остатки триптамина (IX) или триптофана (X), и монотерпеновой, образующейся из секологанина (XI; здесь и ниже Glu – остаток глутаминовой к-ты). Алкалоиды этого класса делят на восемь главных структурных типов. Алкалоиды со скелетом XI включают типы коринантеана (напр., коринантеин, XII), винкозана (винкозид, XIII), валлезиахотамана (антирин, XIV), стрихнана (акуамицин, XV), аспидосперматана (дихотин, XVI).



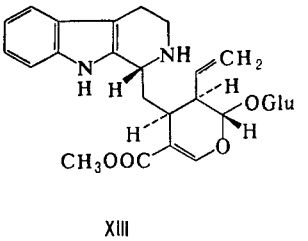
IX: R=H
X: R=COOH



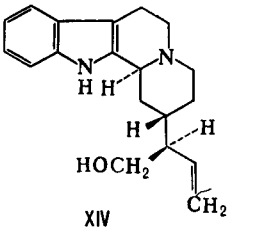
XI



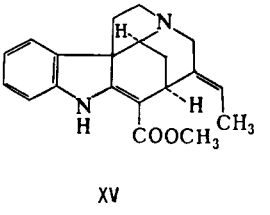
XII



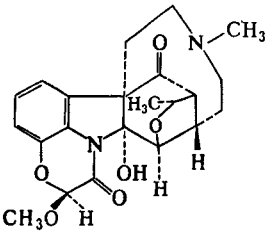
XIII



XIV

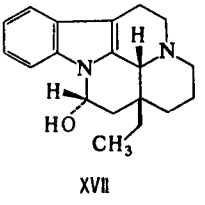


XV

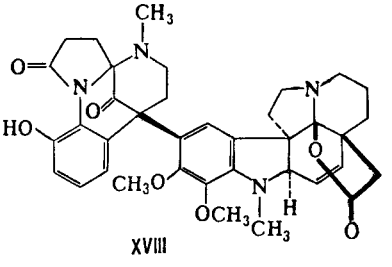


XVI

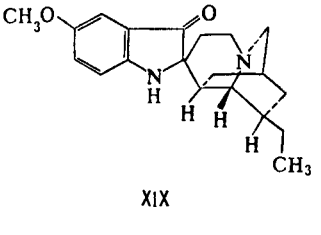
Алкалоиды с перегруппированной секологаниновой частью разделяют на типы эбурнана (напр., эбурнамин, XVII), плумерана (хаплофитин, XVIII) и ибогана (иболутеин, XIX).



XVII



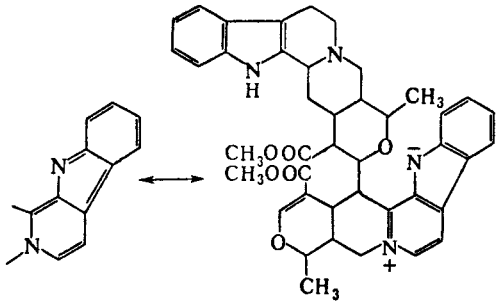
XVIII



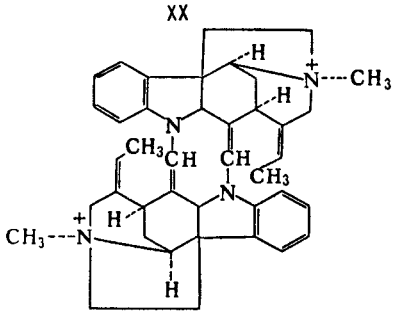
XIX

Среди И. а. выделяют также группы: 1) ангидрониевых оснований, характеризующиеся мезомерией между биполярнобензоидной и хиноидной структурами, как, напр., в серпентинине (XX); 2) бимолекулярных И. а., включающих два индольных или два дигидроиндольных ядра (напр., С-дигидротоксиферин, XXI) либо два разных ядра – индольное и дигидроиндольное (катарин, XXII), псевдоиндольное и дигидроиндольное (винкатицин, XXIII). Осуществлен синтез большого числа И. а.

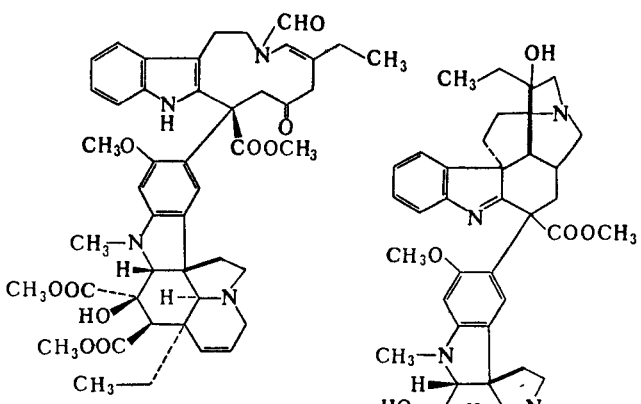
Биогенетич. предшественник И. а. – триптофан (X). Под действием фермента стриктозидин-синтетазы (мол. м. 38000)



XX

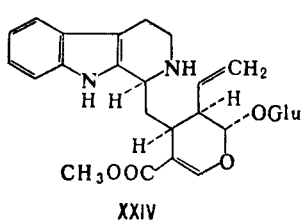


XXI



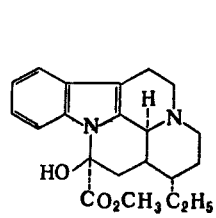
XXII XXIII

конденсируется с XI с образованием стриктозидина (XXIV), к-рый служит общим промежут. звеном в биосинтезе всех И а., в т.ч винкамина (девинкана, XXV) и бревиколлина (XXVI).

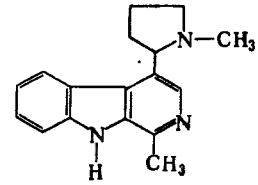


XXIV

Нек-рые И а. широко используются в медицине в качестве транквилизаторов (напр., *резерпин*), стимуляторов центр. нервной системы (*стрихнин*), маточных (бревиколлин,



XXV

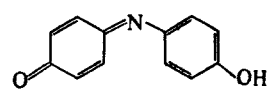


XXVI

XXVI), антиаритмич. (*аймалин*) и гипотензивных (винкамин, XXV) ср-в, препаратов, снижающих внутриглазное давление (*физостигмин*), и др. Мн. алкалоиды этой группы – яды, напр. *бруцин*, С-токсиферин-1.

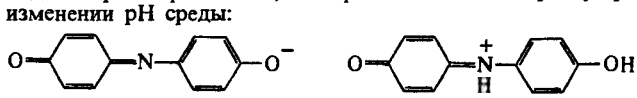
Лит Kisakurek M V, Leeuwenberg A J M, Hesse M, в кн Alkaloids: chemical and biological perspectives, ed by S W Pelletier, v 1, N.Y, 1983, p 211–377, Scott A J [a o], «Heterocycles», 1981, v 15, № 2, p 1257 74 *А А Ибрагимов.*

ИНДОФЕНОЛЫ, группа хиноиминовых красителей – 4′-гидроксипроизводных N-фенилхинонимина. Простейший представитель – соединение ф-лы I.



I

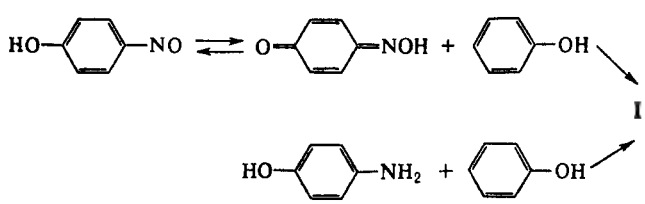
И – синие кристаллы; раств. в орг. р-рителях и минер. к-тах, водных р-рах щелочей. Разб. к-тами расщепляются на гидрохиноны и *п*-аминофенолы. Восстанавливаются (Fe в кислой среде, Na_2S, $Na_2S_2O_4$) до бесцв. 4,4′-дигидроксидифениламинов, вновь переходящих в И. под действием окислителей (HgO, Ag_2O, O_2). На этом св-ве основано применение иек-рых И. как окислит.-восстановит. индикаторов. Кроме того, И. обратимо меняют окраску при изменении pH среды:



Щелочная среда (синий цвет) Кислая среда (красный цвет)

Подобно *п*-бензохинону И. присоединяют в *орто*-положение к центр. атому N разл. группы (SH, ArNH, S_2O_3H), к-рые могут вступать во внутримол. циклизацию, что используется в синтезе оксазиновых, тиазиновых, диазиновых и сернистых красителей.

Получают И. взаимод. *п*-нитрозофенолов с фенолами (нитрозный способ) или совместным окислением ($K_2Cr_2O_7$, NaClO) в кислой среде фенолов и *п*-аминофенолов (окислит. способ), напр.:



Из-за низкой хим. стойкости индофенольные красители для текстиля утратили свое значение.

Лит Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд, М, 1984

С И Попов

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ (индукционный эффект) (позднелат inductivus, от лат. inductio – наведение, побуждение), вид взаимного влияния атомов в молекулах, заключается в электростатич. воздействии зарядов на атомах или электрич. диполей связей на реакц. центр или к.-л. рассматриваемый атом (индикаторный атом). Наиб. сильное и медленно затухающее влияние (напряженность электрич. поля обратно пропорциональна квадрату расстояния) оказывают заряженные заместители, напр. NR_3^+, SO_3^-, O^-.

Индуктивное влияние заместителей на константы равновесия или скорости р-ций выражается изменением разностей

своб. энергий $\delta\Delta G$ продуктов (или переходного состояния) и исходных в-в для замещенного соед. по сравнению со стандартным. Напр., при диссоциации к-т RCOOH появляется отрицат. заряд e между атомами кислорода карбоксилатной группы. Он взаимод. с заместителем, несущим электрич. заряд, на расстоянии r с энергией $\delta\Delta G = e^2r^{-1}$. При наличии в молекуле полярного заместителя X (см. рис.) $\delta\Delta G$ зависит от величины электрич. дипольного момента m связи C—X, расстояния r между точкой локализации диполя связи (обычно в центре тяжести суммарного заряда валентных электронов) и реакц. центром и угла θ между направлениями m и r: $\delta\Delta G = -em\cos\theta r^{-2}$.

И. э. проявляется также в сдвиге электронов хим. связей под действием внутримол. электрич. поля. Количественно он выражается величиной индуцир. дипольного момента m_i, к-рая пропорциональна поляризуемости связи b в напряженности поля E: $m_i = bE$. И. э. ведет к изменению полярности хим. связей. В ряду CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ дипольные моменты соед. равны соотв. (в Кл·м): $6{,}23\cdot10^{-30}$; $4{,}63\cdot10^{-30}$; $3{,}50\cdot10^{-30}$. Увеличение размера легко поляризуемого углеводородного радикала обусловливает возрастание дипольного момента молекулы (в скобках приведены значения $\mu\cdot10^{30}$ в Кл·м): CH_3Cl (6,23), C_2H_5Cl (6,30), *изо*-C_3H_7Cl (6,68), *трет*-C_4H_9Cl (7,71), 1-адамантилхлорид (7,73).

В результате И. э. электронная плотность на реакц. центре или индикаторном атоме может увеличиваться (положит. И. э., $+I$) или уменьшаться (отрицат. И. э., $-I$). И. э. заряженного заместителя определяется знаком заряда: положительно заряженный является акцептором электронов, т. е. проявляет $-I$-эффект; отрицательно заряженный – донор ($+I$-эффект). Электроотрицат. группы обычно проявляют $-I$-эффект, а алкильные радикалы, кремний-, германий- и оловосодержащие группы и т. п. $+I$-эффект. Однако при малых углах θ возможен «обратный» И. э. Важную роль играют взаимод. зарядов с индуцируемыми ими в углеводородных радикалах диполями. Они стабилизируют заряды любого знака и проявляются гл. обр. в газофазных р-циях протонирования и кислотной диссоциации. Возникновение дипольного момента молекулы под воздействием электрич. поля реагента наз. индуктомерным эффектом.

В рамках формального подхода И. э. количественно описывается индуктивными константами заместителей σ_I или σ^*. Константы σ_I вычисляют из значений pK_a бицикло[2.2.2]октан-1-карбоновых к-т, замещенных в положении 4, или *мета*-замещенных бензойных к-т, в к-рых исключено сопряжение: $\sigma_I(X) = \Delta pK_a/\rho$, где ΔpK_a – изменение pK_a к-ты при введении заместителя X, реакц. постоянная ρ выбирается так, чтобы привести σ_I в шкалу констант Гаммета (см. *Корреляционные соотношения*). Индуктивные константы Тафта σ^* вычисляют из констант скорости гидролиза сложных эфиров XCOOR:

$$\sigma^*(X) = [\lg(k_X/k_H)_B - \lg(k_X/k_H)_A]/6{,}23,$$

где индекс X относится к замещенному соед., H – к стандарту, B – к щелочному, A – к кислотному гидролизу. Константы σ_I и σ^* связаны ур-нием $\sigma_I = 0{,}16\sigma^*$. Индуктивные константы положительны для электроноакцепторных заместителей, отрицательны для электронодонорных по сравнению со стандартом (X = H для σ_I, X = CH_3 для σ^*). Константы σ_I (даны в скобках) нек-рых типичных заместителей имеют след. усредненные значения: COO^- (–0,22), $Si(CH_3)_3$ (–0,13), CH_3 (–0,03), NH_2 (0,09). Ph (0,13), OH (0,26), Cl (0,46), Br (0,46), CHO (0,30), COOH (0,30), CN (0,55), NO_2 (0,65), $\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (0,86).

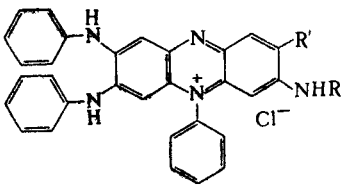
И. э. неск. заместителей, за исключением геминальных, аддитивен. При введении дополнит. метиленовой группы между заместителем и реакц. центром И. э. ослабляется приблизительно в 2,5 раза. На этом основаны представления о передаче И. э. по цепи атомов с равномерным ослаблением на каждом из них, что обозначается обычно стрелками на связях, указывающими направление сдвига электронов: $X \longleftarrow CH_2 \longleftarrow CH_2 \longleftarrow CH_3$.

И. э. – наиб. универсальный вид внутримол. электронных взаимодействий. Учет его является необходимым при анализе мезомерных, стерических и др. эффектов.

Лит.: Верещагин А. Н., Индуктивный эффект, М., 1987 *А. Н Верещагин*

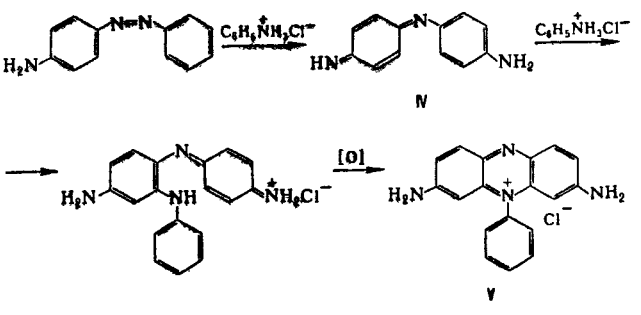
ИНДУ́КЦИЯ ХИМИ́ЧЕСКАЯ, см. *Сопряженные реакции.*

ИНДУЛИ́НЫ, группа синих *азиновых красителей.* Спирторастворимый И. – сложная смесь соед. от красновато-синего до зеленовато-синего оттенков, главная составная часть к-рых содержит в молекулах диазиновые кольца и фениламиногруппы (ф-лы I – III):



I; R = R' = H,
II; R = C_6H_5, R' = H,
III; R = C_6H_5, R' = NHC_6H_5

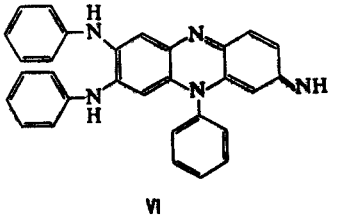
Получают нагреванием 4-аминоазобензола, анилина и его гидрохлорида при 150–200 °С в течение иеск. часов (иидулиновая плавка) с послед. отгонкой избытка анилина с водяным паром, охлаждением и фильтрацией. Механизм р-ции: образование 4-аминофенилхинондиимина (IV), его фениламинирование и послед. циклизация в феносафранин (V). Взаимод. последнего с гидрохлоридом анилина приводит к соед. I – III:



Спирторастворимый И. применяют для приготовления спиртовых лаков.

Сульфированием спирторастворимого И. 100%-ной H_2SO_4 (25–80 °С) с послед. обработкой смеси образовавшихся сульфокислот р-ром NaCl получают смесь соответствующих Na-солей, выпускаемую под назв. «И. водорастворимый». Ее применяют для крашения кожи, шелка и приготовления черил.

При кипячении спирторастворимого И. с водным р-ром NaOH или соды образуется смесь оснований (напр., из соед. I – основание ф-лы VI), р-римая в жирах, восках, углеводородах. Такой жирорастворимый И. применяют для получения типографских красок и как компонент черного лака для резиновой обуви.



VI

Лит.: Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984. *С. И. Попов.*

ИНДУСТРИА́ЛЬНЫЕ МАСЛА́, дистиллятные нефтяные масла малой и средней вязкости (5–50 мм^2/с при 50 °С). Используют гл. обр. как смазочные масла в узлах трения станков, кузнечно-прессового оборудования, текстильных машин, вентиляторов, насосов и др., а также в качестве гидравлич. жидкостей, базовых масел для произ-ва пластичных смазок и т. д. Ранее И. м. вырабатывали под названиями «велосит», «швейное масло», «веретенные масла», «машинные масла» и др. Наряду с традиционными маслами в СССР вырабатывают И. м. с комплексом присадок (антиокислительной, противоизносной, антикоррозионной и др.) – т. наз. масла серий ИГП (гидравлические), ИРП (редукторные), ИСП (для направляющих скольжения). Эти И. м. обеспечивают защиту трущихся деталей от ржавления, предотвращают задир, снижают износ, увеличивают долговечность узлов трения. Доля И. м. составляет ок. 30% от выпуска всех нефтяных масел.

Лит., Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник, под ред. В. М. Школьникова, 2 изд., М., 1978; Биллитт М., Индустриальные смазочные материалы, пер. с англ., М., 1982. *В. В. Синицын.*

ИНЖЕНЕ́РНАЯ ЭНЗИМОЛО́ГИЯ, разрабатывает и осуществляет пром. методы получения хим. в-в и продуктов (напр., пищевых), основанные на использовании в качестве катализаторов хим. р-ций ферментов, выделенных обычно из биол. объектов или находящихся внутри клеток, к-рые искусственно лишены способности роста.

И. э. – одно из направлений *биотехнологии*. Теоретич. основы И. э. – биоорг. химия, биохимия, микробиология и хим. технология.

Широкое применение ферментов в орг. синтезе стало возможным благодаря использованию *иммобилизованных ферментов*, а также иммобилизов. клеток микроорганизмов (использование в пром-сти последних иногда относят к др. направлению биотехнологии – *микробиологическому синтезу*). Иммобилизация придает ферментам качества гетерог. катализаторов, что позволяет удалять их из реакц. смеси (отделять от субстратов и продуктов ферментативных р-ций) простой фильтрацией. Появилась возможность перевести мн. периодич. ферментативные процессы (напр., получение 6-аминопенициллановой к-ты) на непрерывный режим, используя колонны или проточные аппараты с иммобилизов. ферментами. Важно также, что мн. иммобилизов. ферменты значительно устойчивее к внеш. воздействиям, чем р-римые ферменты. Сочетание уникальных каталитич. св-в ферментов с их устойчивостью и нерастворимостью в воде в иммобилизов. виде послужило основой для возникновения И. э.

Применение принципа иммобилизации не только к ферментам, но и к их субстратам, ингибиторам и кофакторам, т. е. в-вам, имеющим избирательное сродство к ферментам, позволило создать методы выделения и очистки последних, основанные на аффинной хроматографии. Тем самым существенно расширяются возможности получения чистых ферментов для использования в И. э.

Препараты иммобилизов. клеток представляют собой также гетерог. биокатализаторы. Преимущество иммобилизов. клеток микроорганизмов по сравнению с иммобилизов. ферментами состоит гл. обр. в том, что при использовании иммобилизов. клеток отпадает необходимость выделения, очистки и иммобилизации ферментов – стадий часто наиб. дорогостоящих при осуществлении пром. процесса. Ферменты в микроорганизмах находятся в своем естеств. окружении, что повышает их термостабильность и т. наз. операционную стабильность (продолжительность работы в условиях технол. процесса). Известно мн. примеров, когда ферменты после выделения из организма быстро теряют активность, а иногда их вообще не удается выделить в активной форме. В то же время в составе клеток микроорганизмов они сохраняют каталитич. св-ва достаточно долго. Иммобилизация клеток обычно осуществляется путем их адсорбции на водонерастворимых носителях (обычно на ионообменных смолах), ковалентной сшивкой с помощью бифункциональных реагентов (напр., глутарового альдегида) или захвата их в полимер, как правило, с послед. формованием в виде частиц определенного размера и конфигурации. Иммобилизация клеток микроорганизмов предотвращает их размножение и обычно увеличивает срок их работы в реакц. среде по сравнению с необработанными клетками.

Осн. направления исследований в области И. э.: синтез и модификация орг. соед. с помощью иммобилизов. ферментов и клеток, в т. ч. в несмешивающихся двухфазных системах (вода – орг. растворитель, полимер – полимер); получение из растит. сырья продуктов для пищ., микробиол. и мед. пром-сти, а также с. х-ва.

Пром. внедрение процессов И. э. осуществляется обычно в тех случаях, когда продукт р-ции практически не м. б. получен без участия ферментов. Стоимость продукта определяется гл. обр. расходами на выделение ферментов и их иммобилизацию (этим объясняется повыш. интерес к иммобилизации с помощью простой адсорбции и к применению иммобилизов. клеток микроорганизмов).

В пром-сти И. э. служит гл. обр. для получения глюкозо-фруктозных сиропов (фермент глюкозоизомераза), разделения рацемич. смесей аминокислот (фермент амииоацилаза), синтеза L-аспарагиновой и L-яблочной к-т (ферменты соотв. аспартаза и фумараза в иммобилизов. клетках), получения 6-аминопенициллановой к-ты (используется в синтезе полусинтетич. пенициллинов) из прир. пенициллина (фермент пенициллинамидаза) и диетич. безлактозного молока (фермент лактаза, или β-галактозидаза).

Перспективно пром. использование И. э. для получения глюкозы из частичных гидролизатов крахмала с использованием иммобилизов. глюкоамилазы; глюкозо-фруктозных сиропов из сахарозы с использованием иммобилизов. инвертазы; глюкозы из целлюлозы с использованием ферментов целлюлазного комплекса, адсорбированных на целлюлозе; превращ. глюкозы в этанол с использованием иммобилизов. дрожжевых или бактериальных клеток и др.

Лит. Введение в прикладную энзимологию, М., 1982; Березин И. В., Клёсов А. А., «Вестник АН СССР», 1983, № 4, с. 108–19; Биотехнология, под ред. А. А. Баева, М., 1984 *А. А. Клёсов.*

ИНИЦИА́ТОРЫ РАДИКА́ЛЬНЫЕ (от позднелат. initiator – зачинатель), в-ва, способные зарождать (инициировать) цепные радикальные процессы в результате распада или др. хим. р-ций образования *радикалов свободных*. К таким процессам относятся, напр., радикальная полимеризация, окисление орг. соединений, радикально-цепное хлорирование и сульфохлорирование, теломеризация, структурирование полимеров. Иногда термин «инициатор» используют для обозначения в-в, возбуждающих ионную полимеризацию, если они необратимо расходуются на стадии инициирования (см. *Катализаторы полимеризации*).

В качестве И. р. на практике чаще всего используют орг. и неорг. пероксиды, азосоединения, N-нитрозоанилиды, триазены, элементоорг. соед. (в т. ч. карбонилы металлов), дибензилы. Концентрация И. р. в среднем составляет 10^{-2} моль/л; при инициировании, напр., полимеризации метилметакрилата 2,2′-азо-*бис*-изобутиронитрилом она равна $10^{-3} - 5\cdot10^{-1}$ моль/л, а бензоилпероксидом – $5\cdot10^{-4} - 10^{-1}$ моль/л, при инициировании полимеризации стирола бензоилпероксидом – $10^{-4} - 2\cdot10^{-1}$ моль/л.

Орг. пероксиды и азосоединения – наиб. распространенные И. р., из них в пром-сти широко применяют *бензоилпероксид, трет-бутилгидропероксид, трет-бутилпероксид, кумилгидропероксид, кумилпероксид, 2,2′-азо-бис-изобутиронитрил*; из неорг. пероксидов наиб. важен *водорода пероксид*, из элементоорганических ацетилциклогексилсульфонилпероксид $C_6H_{11}SO_2OOC(O)CH_3$ и три-(*трет*-бутилперокси)винилкремний $(C_4H_9OO)_3SiCH{=}CH_2$. В нек-рых процессах И. р. может служить O_2. Своб. радикалы в большинстве случаев генерируются в результате термич. или фотохим. распада И. р. или при окислит.-восстановит. р-циях. О генерировании радикалов путем фотолиза см. *Фотохимические реакции*.

Пероксиды, азосоединения и дибензилы типа $[C_6H_5C(CH_3)_2—]_2$, $[C_6H_5C(CH_3)(C_2H_5)—]_2$ и $[n\text{-}CH_3OC_6H_4C(OC_2H_5)(CN)—]_2$, содержащие слабые связи соотв. O—O, C—N и C—C, используют для термич. генерирования своб. радикалов. При термолизе у пероксидов, как правило, первоначально гомолитически разрывается связь O—O (энергия активации $E_{акт}$ = 115–170 кДж/моль), у азосоединений - обе связи C—N и выделяется N_2 ($E_{акт}$ = 110–145 кДж/моль). Распад при нагр., напр., N-нитрозоанилидов и триазенов происходит соотв. по ур-ниям:

$$XC_6H_4N(NO)COR \rightarrow XC_6H_4^{\bullet} + N_2 + RCO_2^{\bullet}$$

$$C_6H_5NHN{=}NR \rightarrow R^{\bullet} + N_2 + C_6H_5NH^{\bullet}$$

($E_{акт}$ = 117–140 кДж/моль)

Своб. радикалы возникают также при разрыве лабильных связей в группировках —O—O—, —N=N— или др. предварительно введенных в макромолекулы полимеров. Эти р-ции используют для получения привитых и блоксополимеров, сетчатых полимеров.

При проведении процесса в р-ре в результате *клетки эффекта* первичные радикальные продукты распада могут рекомбинировать и диспропорционировать, давая стабильные молекулы, что приводит к снижению эффективности инициирования.

Р-ции в окислит.-восстановит. системах осуществляются с переносом одного электрона или частицы, несущей неспаренный электрон. В этих случаях образуется один радикал, что исключает эффект клетки. Участие в окислит.-восстановит. процессе одновременно двух и более молекул позволяет, варьируя их концентрации, легко регулировать суммарную скорость инициирования, а благодаря низким энергиям активаций лимитирующих стадий образования радикалов (30–45 кДж/моль) последние генерируются при комнатной и более низких т-рах. Ниже приведены окислит.-восстановит. системы, наиб. широко применяемые в качестве И. р. Система H_2O_2–$FeSO_4$, наз. реактивом Фентона, генерирует радикалы по схеме:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^- \quad (1)$$

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet} \quad (2)$$

Стадия (1) лимитирует суммарную скорость процесса ($E_{акт}$ = 39,3 кДж моль). По аналогичной схеме происходит генерирование радикалов в системах гидропероксида кумола, диизопропилбензола или *n*-ментана в сочетании с $FeSO_4$:

$$ROOH + Fe^{2+} \longrightarrow RO^{\bullet} + HO^- + Fe^{3+} \quad (3)$$

($E_{акт}$ = 32–44 кДж/моль)

$$ROOH + Fe^{3+} \longrightarrow R^{\bullet} + Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} \quad (4)$$

Общая скорость генерирования радикалов определяется скоростью восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}, поэтому в пром. системы вводят дополнительно восстановители, напр. фруктозу и др. углеводы, гидразин. ронгалит $NaHSO_2 \cdot CH_2O \times 2H_2O$.

Системы, состоящие из пероксодисульфатов и солей Fe(II), генерируют радикалы по схеме: $S_2O_8^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet-}$ ($E_{акт}$ = 50,7 кДж/моль).

В системах, содержащих бензоилпероксид или др. пероксиды ацилов в сочетании с диалкиланилином, перенос электрона осуществляется через промежуточный комплекс с образованием ион-радикальной пары по реакции:

$$C_6H_5NR_2 + [C_6H_5C(O)O—]_2 \longrightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5C(O)O \\ | \\ C_6H_5C(O)O \end{matrix}\right]^{\dot{-}} +$$

$$+ R_2\overset{+\cdot}{N}C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5C(O)O^{\bullet} + C_6H_5C(O)O^-$$

Карбонилы металлов переменной валентности генерируют радикалы в результате переноса электрона от металла к галогенсодержащим соед.:

$$M(CO)_n + CCl_4 \rightarrow [M(CO)_n]^+ Cl^- + CCl_3^{\bullet}$$

M = Mo, W, Fe, Cr или др.

Их применяют главным образом для инициирования радикальной теломеризации с разрывом связей C—Hal, C—S, C—N.

Мировое произ-во азосоединений достигло в 1985 неск. тыс. т, орг. пероксидов в США ок. 20 тыс. т. Свыше половины общего объема выпускаемых в пром-сти полимерных материалов производится и перерабатывается с применением И. р.

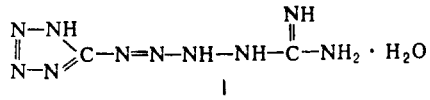
Лит.: Семенов Н.Н., О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, 2 изд., М., 1958; Розанцев Э.Г., Шолле В.Д., Органическая химия свободных радикалов, М., 1979; Долгоплоск Б.А., Тинякова Е.И., Генерирование свободных радикалов и их реакции, М., 1982; Антоновский В.Л., Инициаторы, М (в печати). *В.Л. Антоновский.*

ИНИЦИ́РОВАНИЕ, создание в реакц. среде активных частиц (своб. радикалов), способных начать реакц. цепи; стадия зарождения цепи в *цепных реакциях*. Своб. радикалы могут образоваться в результате диссоциации, вызываемой поглощением квантов света молекулами к.-л. компонента р-ции или специально введенных фотоинициаторов, при протекании радиационно-хим. р-ций, в результате термич. гомолитич. распада нестойких в-в. Соотв. различают фотохим. И., радиационно-хим. И., И. с использованием *инициаторов радикальных*. *И.В. Верещинский.*

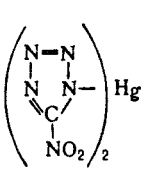
ИНИЦИ́РУЮЩИЕ ВЗРЫ́ВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА́ (первичные ВВ), легко взрываются под действием простого начального импульса (удар, трение, луч огня) с выделением энергии, достаточной для воспламенения или детонации *бризантных взрывчатых веществ* (вторичных ВВ). И. в. в., используемые для воспламенения, как правило, обладают высокой скоростью горения; характерная особенность И. в. в., применяемых для возбуждения детонации, – легкий переход горения во взрыв в тех условиях (атм. давление, непрочная оболочка или ее отсутствие, малые заряды), в к-рых такой переход для вторичных ВВ не происходит. Это различие связано с тем, что уже при атм. давлении хим. превращение И. в. в., по сравнению с др. ВВ, завершается очень быстро с выделением макс. кол-ва тепла и образованием газов, имеющих высокую т-ру, что приводит к быстрому подъему давления и образованию детонац. волны.

Требования, предъявляемые к И. в. в.: высокая инициирующая способность, обеспечивающая безотказное возбуждение взрыва в заряде вторичного ВВ при малых кол-вах И. в. в.; безопасность в обращении и применении; хорошая сыпучесть и прессуемость, необходимые для точной дозировки (по объему) малых навесок И. в. в. и предупреждения высыпания его из готовых изделий; высокая хим. и физ. стойкость; совместимость с вторичными ВВ и конструкц. материалами; влагостойкость.

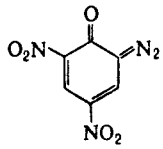
И. в. в. могут быть индивидуальными соед. или смесями. Индивидуальные И. в. в. обычно содержат в молекуле атом металла, выполняющий роль катализатора при горении, или группу атомов, при разложении к-рой выделяется большое кол-во тепла. Важнейшие представители индивидуальных И. в. в.: фульминаты тяжелых металлов, напр. *гремучая ртуть* $Hg(ONC)_2$, соли и др. производные азотистоводородной к-ты, напр. *свинца азид* $Pb(N_3)_2$, циануртриазид C_3N_{12}; соли тяжелых металлов нитрофенолов, напр. ди- и тринитрорезорцинат Pb, пикрат Pb; нек-рые производные тетразена, напр. соед. ф-лы I, наз. в технике тетразен; производные тетразола, напр. II; ацетилениды металлов, напр. Ag_2C_2; нек-рые диазосоединения, напр. III и IV; орг. пероксиды, напр. V; комплексные соед. перхлоратов и хлоратов переходных металлов с производными тетразола, напр. VI, и др.



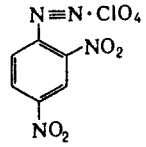
I



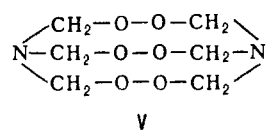
II



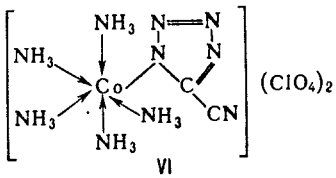
III



IV



V



VI

В технике применяют гл. обр. татразен, гремучую ртуть, азид и тринитрорезорцинат свинца.

Смесевые И. в. в. состоят из неск. компонентов, хотя бы один из к-рых является окислителем, а другие – горючим; кроме того, они обычно содержат добавочные компоненты, увеличивающие чувствительность состава к начальному импульсу, улучшающие прессуемость и сыпучесть, увеличивающие влагостойкость и т. п. Содержание компонентов обусловлено требованиями, предъявляемыми к И. в. в. Так, смесевое И. в. в. для капсюлей-воспламенителей ударного действия содержит 16–28% гремучей ртути, 36–55% $KClO_3$ и 28–37% Sb_2S_3.

Способность И. в. в., взятых в небольшом кол-ве, вызывать детонацию др. ВВ называют их инициирующей способностью. Она характеризуется предельным инициирующим зарядом, т. е. минимальным кол-вом И. в. в., способным в определенных условиях вызвать детонацию вторичного ВВ. Для тетрила в нек-рых условиях предельный инициирующий заряд азида свинца составляет 0,025 г, гремучей ртути – 0,29 г, для тротила – соотв. 0,09 и 0,36 г. Инициирующая способность И. в. в. при одном и том же вторичном заряде и использовании при одних и тех же условиях зависит от его плотности, степени чистоты, размера кристаллов, условий снаряжения, конструкции заряда и изделия и др.

И. в. в. применяют в военной технике и взрывном деле в виде малых (доли грамма) зарядов, помещенных в спец. конструкции – т. наз. капсюли-детонаторы и капсюли-воспламенители, к-рые предназначены для возбуждения детонации вторичных ВВ или для воспламенения порохов и пиротехн. составов. В капсюлях-детонаторах, как правило, применяют индивидуальные соед., а в капсюлях-воспламенителях – разл. смеси, один из компонентов к-рых – И. в. в. Произ-во И. в. в. и обращение с ними требуют особых мер предосторожности из-за большой опасности возникновения взрыва. Перевозить их можно только в виде изделий.

А. Е. Фогельзанг.

ИНКАПАСИТА́НТЫ (франц., ед. ч. incapacitant, от лат. incapax – неспособный), принятое в зарубежных странах назв. группы ОВ, временно (от неск. часов до неск. суток) выводящих из строя живую силу. Вызывают у человека психич. или физ. отклонения, к-рые препятствуют выполнению поставленных задач. Смертельное действие для И. нехарактерно. Выводящие из строя дозы примерно в 500 2000 раз ниже смертельных. Осн. представители – *хинуклидил-3-бензилат* и *стафилококковый энтеротоксин.*

В. И. Емельянов

ИНОЗИ́Н, см. *Нуклеозиды.*

ИНОЗИ́ТЫ, см. *Циклиты.*

ИНСЕКТИЦИ́ДЫ (от лат. insectum – насекомое и caedo – убиваю), хим. ср-ва, убивающие насекомых, их яйца (овициды) и личинки (ларвициды). Нек-рые И. активны также против клещей (инсектоакарициды) и нематод.

Главная область применения И. – защита с.-х. культур от насекомых-вредителей; их используют также для борьбы с насекомыми – переносчиками болезней и эктопаразитами животных, с бытовыми насекомыми, для защиты продовольств. запасов, тканей и др. материалов. Товарные формы И. – р-ры, концентраты эмульсий, смачивающиеся порошки, дусты, аэрозольные препараты и др., содержащие помимо действующего в-ва разбавитель, ПАВ и др. вспомогат. добавки (см. *Пестицидные препараты*). От состава и формы препаратов во многом зависит эффективность И.

Термин «И.» относится как к самому действующему в-ву, так и к его торговому препарату. В мировом ассортименте используется ок. 250 действующих в-в, известных под краткими условными назв., к-рые присваиваются им Международной организацией по стандартизации (ISO). Разл. фирмы выпускают десятки тысяч торговых препаратов под своими фирменными назв., что порождает множество синонимов.

Ассортимент И. постоянно обновляется. Это связано с появлением среди насекомых рас, устойчивых (резистентных) к И., а также со стремлением к созданию И., более эффективных и безопасных для людей и окружающей среды.

В зависимости от способа проникновения в организм насекомого И. делят на контактные (всасывающиеся через наружные покровы при соприкосновении), кишечные (попадающие при заглатывании), *фумиганты* (проникающие через органы дыхания). Нек-рые И. (т. наз. системные) способны передвигаться по сосудистой системе растений, делая их токсичными для насекомых.

Мн. И. токсичны не только для насекомых, но также для людей и теплокровных животных. Для практич. использования выбирают наиб. безопасные И., к-рые быстро разрушаются в организме теплокровных на нетоксичные или малотоксичные соед. и обладают высоким $ЛД_{50}$, а в организме насекомых, напротив, разрушаются медленно или даже активируются и обладают для них высокой токсичностью, т. е. отношение $ЛД_{50}$ для теплокровных к $ЛД_{50}$ для насекомых должно быть как можно больше (коэф. избирательности). Нек-рые в-ва (т. наз. проинсектициды) превращ. в И. лишь в организме насекомых.

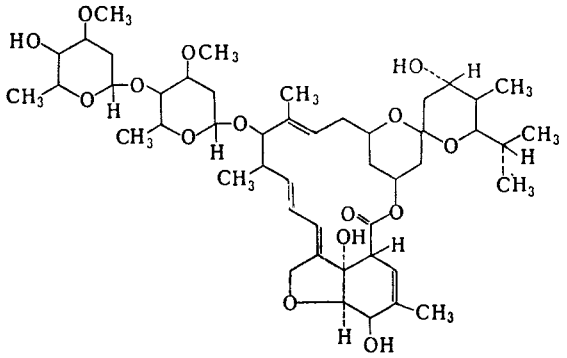
Рассматриваемые ниже И. относятся к разным группам соединений. При описании И. указывается международное условное назв. действующего в-ва, в скобках – фирменное назв. торгового препарата, величина $ЛД_{50}$ для крыс при пероральном введении.

Природные соединения и их синтетические аналоги. Из И. растит. происхождения наиб. применение находят *пиретрины* – в-ва, содержащиеся в цветках ромашек рода пиретрум (хризантемум) и их более эффективные и стабильные синтетич. аналоги – *пиретроиды* (одна из важнейших групп И.).

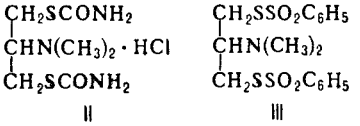
Нек-рое применение находят *ротенон,* содержащийся в экстракте корней дерриса, алкалоиды (–)-никотин, анабазин и рианодин, обладающие контактной и кишечной активностью.

Эффективные И. – продукты жизнедеятельности бактерий Bacillus thuringiensis, в особенности выделяемый ими δ-эндотоксин – в-во белкового происхождения, малотоксичное для людей, но весьма активное как ларвицид. Препараты, содержащие смесь δ-эндотоксина и спор B. thuringiensis, получают в пром. масштабе и используют для защиты с.-х. культур.

Высокой инсектицидной, акарицидной и нематоцидной активностью обладает группа макроциклич. антибиотиков – авермектинов, продуцируемых лучистым грибом Streptomyces avermitilis, напр. соед. ф-лы I. Эти соед. эффективны в борьбе с экзо- и эндопаразитами животных; возможности их практич. применения интенсивно изучаются.

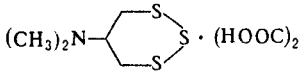


Из в-в животного происхождения высокой инсектицидной активностью обладает нереистоксин – яд, выделяемый морским кольчатым червем Lumbriconereis heteropoda (см. *Яды животных*); сам он слишком токсичен для практич. применения, но послужил прототипом для ряда И., таких, как картап (II; $ЛД_{50}$ 380 мг/кг), бенсультап (III; $ЛД_{50}$ 1120 – 1150 мг/кг) и тиоциклам (IV; $ЛД_{50}$ 273 – 310 мг/кг), активных против колорадского жука и чешуекрылых.



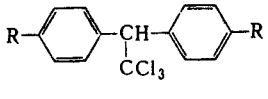
II

III

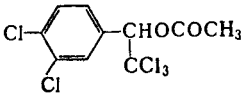


IV

Хлорорганические И. Важнейший представитель этой группы И. – ДДТ (V, R = Cl; $ЛД_{50}$ 300 мг/кг), обладающий широким спектром действия против вредителей с.-х. культур, а также нашедший применение в здравоохранении для подавления очагов малярии и сыпного тифа. За открытие инсектицидных св-в ДДТ П. Мюллер в 1948 удостоен Нобелевской премии.



V



VI

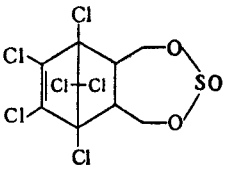
В связи со способностью к накоплению в жировых тканях человека и животных и чрезмерной устойчивостью к биоразложению в окружающей среде применение ДДТ в с. х-ве наиб. развитых стран запрещено (в СССР с 1970), хотя в нек-рых странах Азии и Африки он применяется и поныне, особенно в очагах малярии.

В растениеводстве, животноводстве и в быту применение находит аналог ДДТ – метоксихлор (V, R = CH_3O; $ЛД_{50}$ 6400 мг/кг), не проявляющий отрицат. св-в, присущих ДДТ.

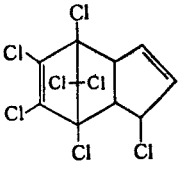
Для борьбы с мухами, комарами, платяной молью предложен плифенат (VI; $ЛД_{50}$ > 10000 мг/кг).

Важный представитель хлорорг. И. – γ-изомер *гексахлорциклогексана* (γ – ГХЦГ, линдан; $ЛД_{50}$ 25–200 мг/кг).

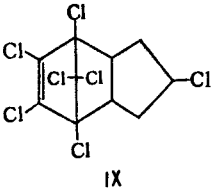
Известен ряд высокоактивных И. – хлорциклодиенов, получаемых диеновым синтезом из гексахлорциклопентадиена. Практич. значение из них сохранил эндосульфан (тиодан, VII; $ЛД_{50}$ 40–100 мг/кг), к-рый используют в качестве инсектоакарицида на ягодных культурах и хлопчатнике (норма расхода 0,7–1,5 кг/га), а также для обработки цветущих растений (малотоксичен для пчел). Для борьбы с почвообитающими насекомыми путем протравливания семян кукурузы и сахарной свеклы применяют гептахлор (VIII; $ЛД_{50}$ 500 мг/кг). Против колорадского жука (0,2–0,6 кг/га) и свекловичного долгоносика (1–2,4 кг/га) перспективен β-дигидрогептахлор (дилор, IX; $ЛД_{50}$ > 2000 мг/кг). Мн. эффективные И. этой группы – альдрин, дильдрин, телодрин, эндрин и др., а также хлорированные терпены (полихлоркамфен, полихлорпинен) – из-за чрезмерной персистентности (продолжительности сохранения биол. активности) и высокой токсичности в с. х-ве почти не применяются. Несмотря на резкое сокращение ассортимента и произ-ва хлорорг. И. их потребление еще достаточно велико.



VII



VIII

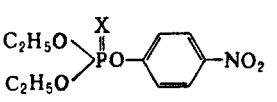


IX

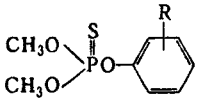
Фосфорорганические И. Одна из наиб. важных групп совр. И. по масштабам произ-ва и числу выпускаемых препаратов. Эти соед. отличаются высокой активностью при умеренных нормах расхода, широким спектром действия на вредителей, относительно быстрым разложением в окружающей среде с образованием нетоксичных продуктов.

В мировом ассортименте постоянно имеется 70–80 фосфорорг. И. Это – эфиры, тиоэфиры, эфироамиды фосфорной, тио- и дитиофосфорной и фосфоновой к-т общей ф-лы RR′P(X)Y, где R и R′ – алкил, алкоксил (CH_3O или C_2H_5O, реже C_3H_7O), алкилтио- или алкиламиногруппа; X – O или S; Y – группа, способная отщепляться при гидролизе.

Тиофосфаты. К этой группе И. относятся паратион (тиофос, X, X = S; $ЛД_{50}$ 6–50 мг/кг) – И. контактного, кишечного и фумигантного действия, весьма эффективный против насекомых и клещей, но очень токсичный для людей (в СССР запрещен), в организме активируется путем окисления в параоксон (X, X = O); метилпаратион (метафос, XI, R = 4-NO_2; $ЛД_{50}$ 35 мг/кг), применяемый в больших масштабах, и его менее токсичные аналоги. Среди них: хлортион (R = 3-Cl-4-NO_2), фенитротион (R = 3-CH_3-4-NO_2; $ЛД_{50}$ 417–518 мг/кг), цианофос (R = 4-CN; $ЛД_{50}$ 670 мг/кг), фентион (R = 3-CH_3-4-SCH_3; $ЛД_{50}$ 250 мг/кг), бромофос (R = 2,5-Cl_2-4-Br; $ЛД_{50}$ > 2000 мг/кг), фенхлорфос (трихлорметафос, R = 2,4,5-Cl_3; $ЛД_{50}$ 2100 мг/кг). Эти препараты широко применяют для защиты с.-х. культур, а бромофос и фенхлорфос – для борьбы с эктопаразитами животных и бытовыми насекомыми.

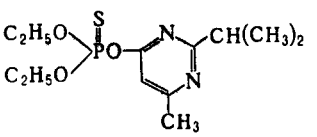


X

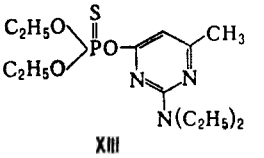


XI

К др. группе тиофосфатов относятся соед., содержащие в молекуле гетероциклич. радикал. Наиб. известный – диазинон (базудин, XII; $ЛД_{50}$ 67–130 мг/кг), применяемый для обработки с.-х. культур в период вегетации и для борьбы с почвообитающими насекомыми. Против последних используют также пиримифос-этил (XIII) и изазофос (XIV).

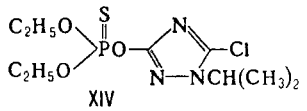


XII

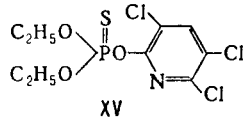


XIII

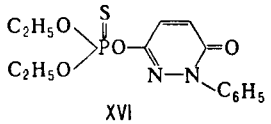
В качестве контактных И. применяют хлорпирифос (дурсбан, XV) и пиридафентион (XVI), а также метильные аналоги пиримифоса (актеллик) и хлорпирифоса.



XIV

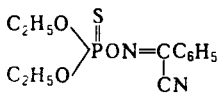


XV

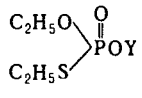


XVI

Широко известен фоксим (XVII; $ЛД_{50}$ 1780 мг/кг) – И. широкого спектра действия, используемый против колорадского жука (0,4–1,25 кг га), хлебной жужелицы, долгоносика и др., а также для обработки зерна в хранилищах.



XVII

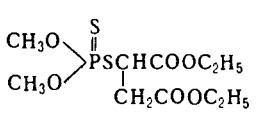


XVIII

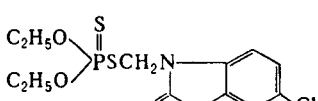
Наряду с указанными сосд., содержащими тионный атом S, инсектицидными св-вами обладают также тиолфосфаты: деметон-S-метилсульфон $(CH_3O)_2P(O)SCH_2CH_2SO_2C_2H_5$ ($ЛД_{50}$ 37,5 мг/кг), вамидотион $(CH_3O)_2P(O)SCH_2CH_2SCH(CH_3)CONHCH_3$ ($ЛД_{50}$ 88–103 мг кг) и деметон-метил (метасистокс), содержащий смесь тионного и тиольного изомеров $(CH_3O)_2P(S)OCH_2CH_2SC_2H_5$ и $(CH_3O)_2P(O)SCH_2CH_2SC_2H_5$. Эти И. обладают системным действием и используются для борьбы с сосущими насекомыми и растительноядными клещами.

Среди др. тиолфосфатов представляют интерес несимметрично замещенные сосд. общей ф-лы XVIII, где Y – ароматич. или гетероциклич. радикал. Один из них – профенфос (XVIII, Y = 2-Cl-4-BrC_6H_3; $ЛД_{50}$ 358 мг/кг), контактный И. широкого спектра действия (0,4–1 кг/га), его (–)-изомер более активен и менее токсичен, чем (+)-изомер, в организме активируется путем окисления атома S до SO и SO_2.

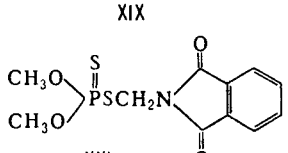
Дитиофосфаты. Из этой группы И. в больших масштабах применяют: малатион (карбофос, XIX; $ЛД_{50}$ 1400 мг/кг), используемый на мн. полевых и плодовых культурах (0,5–1,5 кг/га), а также для борьбы с вредителями хлебных злаков и бытовыми насекомыми; инсектоакарицид фозалон (XX; $ЛД_{50}$ 84–108 мг/кг), один из важнейших заменителей ДДТ на мн. с.-х. культурах (0,2–1,5 кг/га); фосмет (фталофос, XXI), используемый гл. обр. против комплекса вредителей сахарной свеклы (0,5–1,5 кг/га), и диметоат (рогор, XXII; $ЛД_{50}$ 220,5 мг/кг) – инсектоакарицид контактного и системного действия, применяемый на плодовых, овощных, зерновых и техн. культурах (0,2–1,6 кг/га).



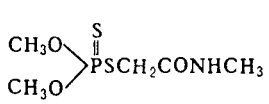
XIX



XX



XXI

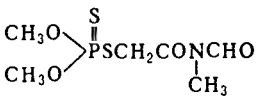


XXII

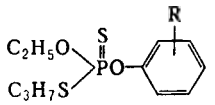
Указанные препараты умеренно персистентны (разлагаются через 10–15 дней, фозалон – через 30 дней).

Как И. и акарицид системного и контактного действия для обработки мн. с.-х. культур рекомендован формотион (XXIII; $ЛД_{50}$ 350–420 мг/кг). Среди дитиофосфатов имеется

и ряд несимметрично замещенных соед. ф-лы XXIV, напр. сулпрофос (R = 4-SCH_3) и протиофос (R = 2,4-Cl_2; $ЛД_{50}$ 925–966 мг/кг).

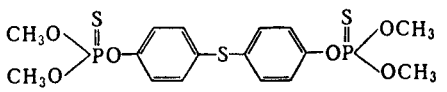


XXIII



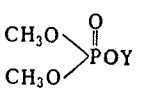
XXIV

В числе И. из групп тио- и дитиофосфатов встречается ряд соед., содержащих две фосфорильные группы, в частности темефос (дифос, XXV; $ЛД_{50}$ 2000–2300 мг/кг), успешно применяемый для борьбы с личинками комаров и мух, а также для защиты с.-х. культур от клопов, трипсов и др. вредителей.

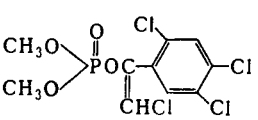


XXV

Фосфаты. Наиб. практич. значение имеют: ДДВФ (дихлорфос, XXVI, Y = CH=CCl_2; $ЛД_{50}$ 23–87 мг/кг) – контактный И. и акарицид, применяемый для обработки садов и овощных культур, а также как фумигант для обработки зерна в хранилищах (15 г/т) и как ср-во против моли, кожееда и др. бытовых насекомых; налед (XXVI, Y = =CHBrCCl$_2$Br; $ЛД_{50}$ 430 мг/кг) – И. контактного, кишечного и фумигантного действия, в организме способен превращаться в ДДВФ; тетрахлорвинфос (гардона, XXVII; $ЛД_{50}$ 1900 мг/кг), особенно эффективный против грызущих насекомых на плодовых культурах и хлопчатнике (0,8–1,5 кг/га).

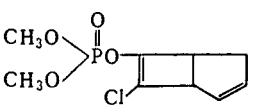


XXVI



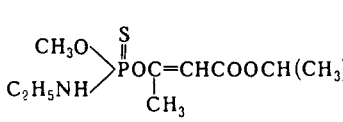
XXVII

В качестве системных И. применяют: дикротофос [бидрин, XXVI, Y = $C(CH_3)$=$CHCON(CH_3)_2$; $ЛД_{50}$ 22 мг/кг], к-рый в организме активируется путем деметилирования, превращаясь в монокротофос [XXVI, Y = $C(CH_3)$=$CHCONHCH_3$]; кротоксифос [циодрин, XXVI, Y = = $C(CH_3)$=$CHCOOCH(CH_3)C_6H_5$], используемый для борьбы с эктопаразитами скота, и гептенофос (XXVIII; $ЛД_{50}$ 117–121 мг/кг), предназначенный для защиты с.-х. культур и для борьбы с эктопаразитами скота. У дикротофоса и кротоксифоса наиб. активны *цис*-изомеры.

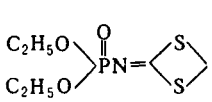


XXVIII

Амидофосфаты. В качестве системного И. нек-рое применение нашел метамидофос $(CH_3O)(CH_3S)P(O)NH_2$ ($ЛД_{50}$ 30–50 мг/кг). Ацилированием из него получают ацефат $(CH_3O)(CH_3S)P(O)NHCOCH_3$ ($ЛД_{50}$ 866–945 мг/кг) – высокоактивный проинсектицид, к-рый в организме активируется, отщепляя ацетильную группу. Используются также пропетамфос (XXIX; $ЛД_{50}$ 82 мг/кг) – препарат длит. действия (2–3 мес.), применяемый главным образом в зданиях, и фостиетан (XXX; $ЛД_{50}$ 5,7 мг/кг) – И. и нематоцид, вносимый в почву (1–3 кг/га).

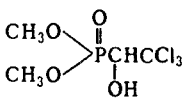


XXIX

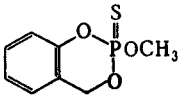


XXX

Фосфонаты. Немногочисл. группа, в к-рой наиб. важен трихлорфон (хлорофос, XXX; $ЛД_{50}$ 225–1200 мг/кг), используемый для борьбы с бытовыми насекомыми, эктопаразитами животных, а также в больших кол-вах (особенно после запрещения ДДТ) против двукрылых и чешуекрылых насекомых в с. х-ве (0,6–3,5 кг/га). малотоксичен для пчел, в организме насекомого активируется, превращаясь (путем дегидрохлорирования и перегруппировки) в ДДВФ. За рубежом против комплекса вредителей риса, хлопчатника и плодовых культур иногда используют салитион (XXXII), к-рый активируется в организме, превращаясь в кислородный аналог – салиоксон.



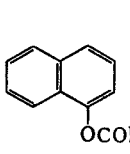
XXXI



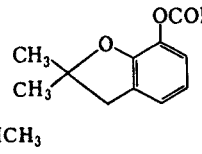
XXXII

Известны высокоактивные И. среди амидов и эфиров пирофосфорной к-ты, но из-за чрезмерной токсичности для людей и животных они вытеснены более безопасными препаратами.

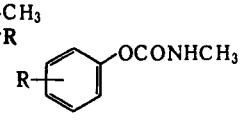
Карбаматы. Из множества известных И. этой группы практич. применение нашли лишь немногие; наиб. важный – карбарил (севин, XXXIII; $ЛД_{50}$ 310–350 мг/кг), используемый для обработки мн. с.-х. культур (0,8–2 кг/га). Несмотря на высокую токсичность за рубежом в значит. кол-вах применяют (гл. обр. в гранулир. виде) карбофуран (XXXIV, R = H; $ЛД_{50}$ 6–14 мг/кг) – системный инсектоакарицид и нематоцид. Более безопасное его производное – проинсектицид карбосульфан [XXXIV, $R = SN(C_4H_9)_2$; $ЛД_{50}$ 138 мг/кг].



XXXIII



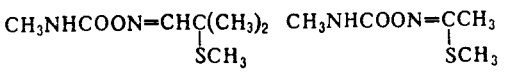
XXXIV



XXXV

Для борьбы с мухами, комарами и тараканами, а также в с. х-ве (1–2 кг/га) используют пропоксур [XXXV, R = 2-$OCH(CH_3)_2$] и др. соед. ф-лы XXXV: меобал [R = 3,4-$(CH_3)_2$]; макбал [R = 3,5-$(CH_3)_2$]; промекарб (R = 3-*изо*-C_3H_7-5-CH_3); этиофенкарб (кронетон, R = 2-$CH_2SC_2H_5$; $ЛД_{50}$ 411–499 мг/кг) – системный И. для уничтожения тлей (0,8–1,2 кг/га); меркаптодиметур [метиокарб, R = 4-SCH_3-3,5-$(CH_3)_2$; $ЛД_{50}$ 130 мг/кг] – контактный И., акарицид, моллюскоцид и репеллент для птиц.

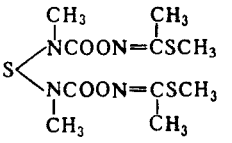
Из числа оксимкарбаматов применяют: альдикарб (XXXVI; $ЛД_{50}$ 0,93 мг/кг) – эффективный системный И., к-рый вносят в виде гранул в почву, где он оказывает также нематоцидное действие (самый токсичный из применяемых И., в СССР запрещен); метомил (XXXVII; $ЛД_{50}$ 17–24 мг/кг), используемый для внесения в почву и для опрыскивания растений (0,5 кг/га). Уменьшение токсичности оксимкарбаматов достигается введением в них заместителей, способных впоследствии отщепляться.



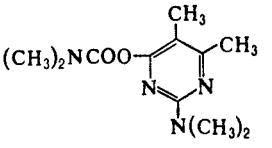
XXXVI

XXXVII

Так, из метомила получают тиодикарб (лепикрон, XXXVIII; $ЛД_{50}$ 325–431 мг/кг), высокоэффективный И. широкого спектра действия (0,25–0,5 кг/га). В числе карбаматных И. имеются эксперим. препараты, у к-рых $ЛД_{50}$ более 8000 мг/кг.



XXXVIII

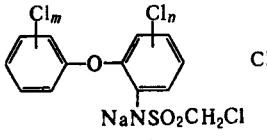


XXXIX

Среди N,N-диметилкарбаматов нек-рое практич. значение сохранил лишь пиримикарб (XXXIX; $ЛД_{50}$ 111 мг/кг) – быстродействующий системный И., весьма активный против тлей (0,3–1 кг/га).

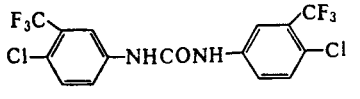
Прочие И. В кон. 19 – нач. 20 вв. широко использовались неорг. в-ва – «И. первого поколения» – арсенаты Ca и Pb, ацетоарсенит меди (парижская зелень), арсенит Na, криолит и др., обладающие преим. кишечным действием, однако они утратили свое значение и вытеснены более безопасными и эффективными орг. И. В числе последних иек-рое время использовались тиоцианаты, формамидины, ксаитогенаты, алкиларилсульфонаты, нитрокарбазолы, а также дифениламин, фенотиазин и др., но по разным причинам в настоящее время они не применяются.

Существуют И., к-рые не м. б. определеино отнесены ни к одной из описанных групп, однако находят практич. применение благодаря их специфич. действию. Это, напр., И. для защиты шерстяных тканей от моли и против кожееда, способные удерживаться на волокнах шерсти в течение ряда лет. Такие И. наносят при крашении, а иногда при химчистке или стирке; наиб. употребительны препараты эйлан WAneu и эйлан U 33 (действующее в-во – хлорфенилид, ф-ла XL, $n + m = 4–6$), митин FF (действующее в-во – сулкофурон, XLI), митин N (флукофурон, XLII) и рериген (действующее в-во – пиретроид перметрин).



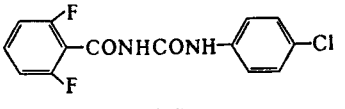
XL

XLI



XLII

Разработаны И., влияющие на процессы метаморфоза и линьки насекомых. К ним относятся аналоги прир. ювенильного гормона насекомых (*ювеноиды*), а также ингибиторы синтеза хитина. Представителем последних является дифлубензурон (димилин, XLIII; $ЛД_{50}$ 4660 мг/кг), применяемый в лесном хозяйстве и садоводстве (75–300 мг/кг). При его действии у насекомого после линьки не образуется достаточно прочная защитная кутикула, и оно погибает. В качестве И. проходят испытания ряд аналогов дифлубензурона.



XLIII

Механизм действия И. Большинство применяемых И. действует на нервную систему насекомых. И. из групп фосфорорг. соед. и карбаматов ингибируют фермент ацетилхолинэстеразу (АХЭ) (соотв. путем фосфорилирования или карбамоилирования), и последний теряет способность гидро-

лизовать ацетилхолин–в-во, участвующее в передаче нервного импульса через синапсы. Мн фосфорорг. И. (особенно те, к-рые содержат связи P=S и P—NH—ацил) под действием ферментов оксидаз окисляются, превращаясь в более сильные ингибиторы АХЭ, т. е активируются. В то же время под действием др ферментов (фосфатаз, карбоксиэстераз, карбоксиамидаз) эти И гидролизуются до соответствующих фосфорных или иногда карбоновых к-т, утрачивая при этом способность ингибировать АХЭ.

Такие И., как никотин и производные нереистоксина, взаимод. не с АХЭ. а с находящимися в постсинаптич. мембранах рецепторами, к-рые вследствие этого теряют способность воспринимать поступающий импульс

ДДТ и родственные ему хлорорг. И., взаимодействуя с мембранами нервных клеток, изменяют, по-видимому, их проницаемость для ионов и нарушают баланс концентраций ионов Na^+ и K^+, необходимый для создания электрич. потенциала и передачи нервного импульса по аксонам (проводящим отросткам нервных клеток). Однако насекомые, устойчивые к ДДТ, нередко остаются чувствительными к др. хлорорг. И.. что указывает на определенное различие в механизмах их действия.

Пиретрины и пиретроиды нарушают процесс передачи нервных импульсов как в аксонах (подобно ДДТ), так и в синапсах, их действие не связано с ингибированием АХЭ и затрагивает периферич. и центр нервную систему.

Существуют И , действие к-рых основано на ингибировании внутриклеточных окислит. процессов (нитрофенолы, арсенаты, ротенон), а также в-ва, регулирующие рост и развитие насекомых.

* * *

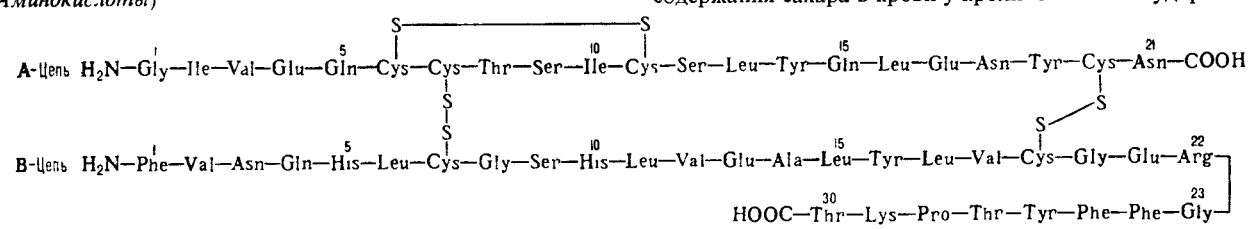
Мн. И. токсичны для людей и при неправильном применении опасны для окружающей среды, поэтому их произ-во, продажа и применение в каждой стране допускаются лишь с разрешения компетентных государств органов. При этом правила хранения, транспортировки и применения строго регламентированы Допустимые остаточные кол-ва каждого И в продуктах питания строго нормированы на заведомо безопасном уровне и контролируются органами санинспекции.

Мировое произ-во И. на 1986 оценивалось в 4,7 млрд. долл., произ-во И. (действующих в-в), напр , в США составило 76,4 тыс.т/год (1984), в ФРГ – ок 33 тыс т/год (1986).

Лит Справочник по пестицидам, М , 1985, Гар К А , Инсектициды в сельском хозяйстве, 2 изд , М , 1985, Мельников Н Н . Пестициды Химия, технология и применение, М , 1987, Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekampfungsmittel Hrsg von R Wegler, B, 1970–81, Bd 1 S 57 474, Bd 3, S 215 24, Bd 6, S 185 214, Bd 7, S 1–210, Coats J R (ed), Insecticide mode of action N Y, 1982, Chemistry of pesticides, ed by K H Buchel, N Y, 1983, The pesticide manual a world compendium, 8 ed , [Croydon], 1987

Н Н Мельников Г С Швиндерман

ИНСУЛИ́Н (от лат insula – остров), гормон, вырабатываемый в поджелудочной железе β-клетками островков Лангерганса Молекула И. человека (мол. м 5807) состоит из двух пептидных цепей (А и В), соединенных двумя дисульфидными мостиками; третий дисульфидный мостик находится в цепи А (см ф-лу; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*)



И. обнаружен у всех позвоночных. У крупных млекопитающих молекулы И. отличаются по аминокислотному составу только в положениях 8, 9 и 10 цепи А и в положении 30 цепи В (см. табл) У рыб, птиц и грызунов различия в строении И. значительны.

РАЗЛИЧИЯ В СТРОЕНИИ А- И В-ЦЕПЕЙ МОЛЕКУЛ ИНСУЛИНА НЕКОТОРЫХ ВИДОВ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Вид	Положения аминокислотных остатков			
	А-цепь			В-цепь
	8	9	10	30
Человек	Thr	Ser	Ile	Thr
Свинья	Thr	Ser	Ile	Ala
Корова	Ala	Ser	Val	Ala
Овца	Ala	Gly	Val	Ala
Лошадь	Thr	Gly	Ile	Ala

В водных р-рах И образует димеры и гексамеры, к-рые легко дают кристаллич. соед. с ионами двухвалентных металлов, особенно с Zn^{2+} Аморфные препараты И , освобожденного от Zn^{2+}, сохраняют биол. активность Гормон обладает кислыми св-вами (p*I* 5,35), ограниченно растворяется в воде, легко – в разб. к-тах и щелочах, а также в водно-спиртовых р-рах. Стоек в кислых средах и устойчив к денатурир. действию мн. орг. р-рителей. Дает характерные для белков цветные р-ции (биуретовую, нингидринную, ксантопротеиновую и др). Восстановители и окислители, расщепляющие дисульфидные связи, инактивируют И С белками основного характера образует соединения; нек-рые из них (напр , протамин-цинк-инсулин) имеют важное практич. значение, т. к , сохраняя биол. активность И , обладают более продолжительным действием.

Биосинтез И млекопитающих кодируется одним геном (у нек-рых видов – двумя), определяющим образование одноцепочечного крупного белка – предшественника проинсулина (мол. м. ок. 9000), из к-рого после ферментативного расщепления образуется гормон. В организме И. гидролизуется протеолитич ферментами (трипсином, химотрипсином, пепсином), тканевыми протеазами и пептидазами, а также ферментом печени инсулиназой.

Осн физиол. ф-ция И. – регуляция уровня глюкозы в крови. Он улучшает усвоение глюкозы тканями и стимулирует ее превращение в гликоген, облегчает проникновение глюкозы в клетки С недостатком И в организме связано возникновение тяжелого нарушения обмена в-в (сахарный диабет), при к-ром в крови резко повышается концентрация глюкозы (гипергликемия), наблюдается избыточное выведение глюкозы с мочой (глюкозурия), нарушается синтез белков и жиров. Введение препаратов И. обеспечивает лечебный эффект При их передозировке концентрация глюкозы в крови падает ниже нормы (гипогликемия), что может привести к потере сознания (гипогликемич. кома) и даже к смерти.

Для мед целей И. получают из поджелудочной железы животных (свиньи, крупный рогатый скот и др.). Осуществлен полный хим синтез И. человека, разработаны способы трансформации И животных в И. человека, а также осуществлено получение И. человека с применением методов генетич инженерии.

Активность И определяют биол. методами по снижению содержания сахара в крови у кроликов или по судорожному эффекту. За единицу действия (ЕД) [наз также интернациональной единицей (ИЕ) или международной единицей (МЕ)] принимают активность 0,04082 мг международного стандартного препарата И

И. как лекарство применяют в осн. при сахарном диабете, в отд. случаях – при общем истощении, поражениях печени, а также в лечении нек-рых психич. болезней.

Лит.: Розен В. Б., Основы эндокринологии, 2 изд., М., 1984; Ленинджер А., Основы биохимии, пер. с англ., т. 3, М., 1985, с. 796–99; Geiger R., «Chemiker Zeitung», 1976, v. 100, № 3, p. 111–29; Goeddel D. V. [a. o.], «Proceedings of National Academy of Science of USA», 1979, v. 76, № 1, p. 106–10.

Ю. П. Шевчихин.

ИНТЕНСИ́ВНЫЕ ПАРА́МЕТРЫ, см. *Параметры состояния.*

ИНТЕРКАЛА́ТЫ (интеркаляты) (от лат. intercalatus – вставленный, добавленный), соед. включения (*клатраты*), образующиеся в результате обратимой р-ции внедрения (интеркалации) к.-л. реагентов в межслоевое пространство кристаллич. в-в со слоистым типом структуры. В-вом-«хозяином» в И. служат графит, дихалькогениды переходных металлов (напр., TiS_2, MoS_2), BN, MoO_2, прир. глины и др., «гостем» – атомы металла (щелочного, Cu, Ag) или нейтральные молекулы, образующие дискретные двухмерные слои, разделенные элементами структуры хозяина. В ходе интеркалации сохраняется целостность кристаллич. структуры хозяина, наблюдается лишь нек-рое увеличение межслоевого расстояния и параметров решетки.

Формально И. можно рассматривать как мол. комплексы с частичным переносом заряда или перераспределением электронной плотности между гостем и хозяином, напр. $C_n^{\delta-}M^{\delta+}$, $Li^{\delta+}TiS_2^{\delta-}$, $C_8^{\delta+}(Al_2Cl_6)_n^{\delta-}$. Как правило, энтальпии интеркалации невелики, во всяком случае, меньше $\Delta H^0_{обр}$ хозяина и гостя. Тем не менее интеркалация всегда сопровождается существ. изменением хим. св-в, электронной структуры, электрич., магн. и спектральных характеристик. Так, И. могут иметь окраску, отличную от окраски хозяина, и большую, чем у него, электрич. проводимость.

И. все чаще рассматривают как идеальные объекты для изучения физики и химии двухмерного состояния. И. – перспективные электропроводящие в-ва, сверхпроводники при низких т-рах, катализаторы, твердые электролиты, анодные и катодные материалы в первичных и вторичных источниках тока, твердые смазки, селективные сорбенты при разделении и очистке в-в, аккумуляторы H_2. Так, И. типа $MTiS_2$, где M – Li или Cu, – твердые электролиты, И. состава C_nM, где M – Li или K, обладают комплексом пиротехн. и каталитич. св-в, напр. катализируют орто-пара-конверсию H_2. Существует принципиальная возможность применения т. наз. синтетических металлов – И. состава C_nMCl_x, где M – Al, Cu, Fe, Mo, W, – обладающих металлич. проводимостью вдоль слоя ($\rho \sim 10^{-4}$ Ом·см) и плотностью в 2–3 раза меньшей, чем плотность Cu или ее сплавов. И., образовавшиеся путем внедрения H_2 в кристаллич. решетки интерметаллидов, напр. TiFe, $LaNi_5$, Mg_2Ni, содержат слабосвязанные с металлич. матрицей атомы H. Расчетная плотность H_2 в таких соед. в 1,5–2 раза превышает плотность жидкого или кристаллич. H_2, в связи с чем гидриды интерметаллидов (см. *Гидриды*) начинают находить применение в хим. технологии и энергетике, в качестве катализаторов гидрирования, аккумуляторов H_2, для трансформации разл. видов энергии (атомной, солнечной) в тепловую.

Лит.: Intercalated layered materials, ed. by F. Levy, Dordrecht – L., 1979.

К. Н. Семененко.

ИНТЕРЛЕЙКИ́НЫ, гормоноподобные белки, обладающие способностью стимулировать рост и дифференцировку клеток. Синтезируются в клетках иммунной системы и в нек-рых др. клетках. Наиб. подробно охарактеризованы три типа И. – IL-1, IL-2 и IL-3. Первый был идентифицирован вначале как продукт макрофагов, однако впоследствии было показано, что идентичные или сходные по активности белки синтезируются также др. клетками высших животных. Синтез IL-1 макрофагами стимулируется липополисахаридами бактерий, γ-интерфероном, а также комплексами антиген – антитело-комплемент. У человека найдено две разновидности IL-1 (α и β), к-рые имеют одинаковую мол. м. (ок. 17 тыс.), сходную первичную структуру и одинаковую биол. активность. IL-1 способен связываться с разными типами клеток, что приводит к многообразным биол. эффектам, напр. к повышению т-ры тела, стимуляции образования простагландинов, синтезу коллагена эпидермальными клетками, резорбции (рассасыванию) костей и деградации хрящей. Этот же И. влияет на клетки, участвующие в процессах воспаления и заживления ран, а также обладает противоопухолевым эффектом, прямо действуя на нек-рые типы злокачеств. клеток или активируя цитотоксич. лимфоциты. IL-1 способствует созреванию и размножению Т- и В-лимфоцитов, а также участвует вместе с антигенами в активации Т-лимфоцитов, что приводит к синтезу этими клетками IL-2.

IL-2 (Т-клеточный ростовой фактор) – гликопротеин (мол. м. IL-2 человека ок. 15 тыс.), содержит одну дисульфидную связь, существенно важную для поддержания специфич. пространств. конформации молекулы. Выделен в чистом виде с помощью моноклональных антител (см. *Иммуноглобулины*) и, кроме того, в больших кол-вах может нарабатываться с использованием методов генетич. инженерии (т. наз. рекомбинатные IL-2). Осн. роль IL-2 в организме – стимуляция синтеза ДНК и пролиферация активированных Т- и В-лимфоцитов. Биол. эффект возникает при связывании IL-2 лишь с наиб. аффинными (специфичными) рецепторами на мембранах лимфоцитов. Один из них – мембранный гликопротеин с мол. м. ок. 55 тыс. Рецепторы появляются на пов-сти лимфоцитов лишь после стимуляции этих клеток антигеном и в отсутствие последнего постепенно исчезают. Предполагают, что IL-2 можно использовать для активации иммунной системы при заболевании раком.

IL-3 синтезируется Т-лимфоцитами, активированными антигеном; идентифицирован лишь у мышей (мол. м. ок. 26 тыс.). Стимулирует пролиферацию и развитие предшественников эритроцитов, метакариоцитов, эозинофилов, макрофагов, а также развитие стволовых клеток костного мозга. На восприимчивых к IL-3 клетках имеется рецептор, мол. м. к-рого ок. 70 тыс.

Лит.: Smith K. A., «Annual Reviews of Immunology», 1984, v. 2, p. 319–33; Durum S. K., Schmidt J. A., Oppenheim J. J., там же, 1985, v. 3, p. 263–87; Schrader J. W., там же, 1986, v. 4, p. 205–30.

Р. С. Незлин.

ИНТЕРМЕДИА́Т (от лат. intermedius – средний), в-во, промежуточно образующееся при превращении реагентов в продукты р-ции. В качестве И. могут выступать донорно-акцепторные комплексы, ионы, своб. радикалы, карбены и их аналоги, атомы и т. п. Концентрация И. обычно очень мала, и его образование либо обнаруживают физ.-хим. методами, либо постулируют на основании косвенных данных. В нек-рых случаях И. удается выделить из реакц. смеси. Р-ции могут протекать с участием неск. интермедиатов.

А. А. Соловьянов.

ИНТЕРМЕТАЛЛИ́ДЫ (от лат. inter – между и *металл*) (интерметаллич. соединения), хим. соед. двух или неск. металлов между собой. Относятся к *металлическим соединениям*, или металлидам. И. образуются в результате взаимод. компонентов при сплавлении, конденсации из пара, а также при р-циях в твердом состоянии вследствие взаимной диффузии (при химико-термич. обработке), при распаде пересыщенного *твердого раствора* одного металла в другом, в результате интенсивной пластич. деформации при мех. сплавлении (механоактивации). Для И. характерны преим. металлич. тип хим. связи и специфич. металлич. св-ва. Однако среди И. имеются также солеобразные соед. с ионной связью (т. наз. валентные соед., образующиеся из элементов разл. хим. природы и представляющие собой стехиометрич. соед.), напр. NaAu, соед. с промежут. характером связи – ионно-металлич. и ковалентно-металлической, а также с ковалентной. Так, в ряду соед. Mg с элементами подгруппы IVa вместе с уменьшением различия в электрохим. характеристиках компонентов наблюдается и изменение св-в И. – от характерных для ионных соед. (Mg_2Si, Mg_2Ge) к св-вам, типичным для металлов (Mg_2Pb).

В соед. структурного типа NiAs (рис. 1) или родственных типов Ni_2In, $NiTe_2$ или CdI_2, представляющих собой соед. переходных металлов подгрупп VIIб, VIIIб и металлов подгруппы Cu с элементами подгрупп IIIa – VIa (т. наз. никель-арсенидные фазы, или фазы Макарова),

сложная природа хим. связи, к-рая изменяется с изменением положения компонентов в периодич. системе; одновременно изменяется и состав И. Для соед. состава AB характерна ковалентно-металлич. связь; при изменении состава И. от AB_2 (напр., $NiTe_2$) до A_2B (напр., Ni_2In) наблюдается изменение природы связи – от преобладающей ионно-ковалентной до металлической.

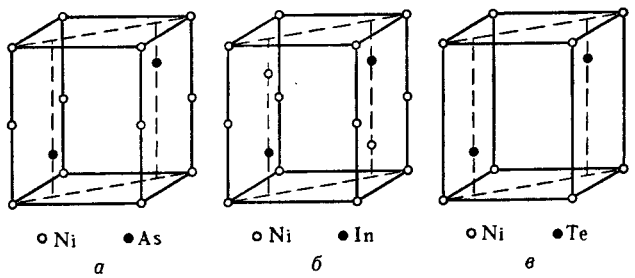


Рис. 1. Структура NiAs (*а*) и родственных соед. Ni_2In (*б*), $NiTe_2$ (*в*).

Среди двойных И. наиб. распространены соед. Курнакова, фазы Лавеса, фазы Юм-Розери (электронные соед.), σ-фазы, σ-подобные фазы. Известны и нек-рые др. И. Особенно многочисленными являются соед. Курнакова (сверхструктуры, упорядоченные твердые р-ры), характеризующиеся упорядоченным расположением атомов компонентов (атомы каждого из металлов занимают в кристаллич. решетке И. строго определенное положение, создавая как бы неск. вставленных одна в другую подрешеток). Сверхструктуры по сравнению с неупорядоченными твердыми р-рами того же состава часто имеют бóльшие (в 2–3 раза) размеры элементарных ячеек, а также добавочные дифракц. линии на рентгенограммах. Соед. Курнакова имеют составы AB, A_2B, A_3B и т. д., однако в силу металлич. характера связи эти фазы могут обладать широкими областями гомогенности. В нек-рых сплавах упорядоченное расположение атомов компонентов возникает уже при кристаллизации, но в большинстве случаев упорядочение происходит в твердом состоянии ниже определенной т-ры, наз. точкой Курнакова.

Фазы Лавеса – соед. состава AB_2 (реже AB) – образуются обычно при определенном соотношении атомных радиусов компонентов r_A/r_B и обладают узкими областями гомогенности. При взаимод. металлов подгруппы Iб, а также нек-рых переходных с металлами подгрупп IIIa, IVa, IIб – Vб при условии достаточно малого различия в величинах атомных радиусов компонентов образуются фазы Юм-Розери, часто наз. также электронными соединениями. σ-Фазы образуют переходные металлы гл. обр. подгрупп Vб, VIб с металлами подгрупп VIIб, VIIIб также при условии достаточно малого различия в величинах их атомных радиусов (эти И. иногда наз. электронными соед. переходных металлов). σ-Подобные фазы, напр. μ-, χ-, *P*-фазы, сходны по кристаллич. структуре с σ-фазами, но все же имеют небольшие отличия.

Состав большинства И. не отвечает простым атомным соотношениям компонентов, т. к. обычно эти соотношения определяются структурным типом и наличием упорядоченного расположения атомов компонентов. Упорядоченные структуры характерны для многих β-фаз Юм-Розери, фаз Лавеса и родственных им соед. (напр., $SmCo_5$), для фаз структурного типа Cr_3Si, μ-фаз (напр., Fe_7Mo_6), нек-рых σ-фаз. Многие И., напр. ε-фазы Юм-Розери, фаза σ-FeCr, являются неупорядоченными.

Кристаллическая структура. Классификация И. по кристаллич. структурным типам плохо коррелирует с типами хим. связи, т. к. одни и те же структуры м. б. у соед. с разл. природой хим. связи. Можно лишь выделить структуры с низкими координац. числами (к. ч.), характерные для И. с ковалентной связью. При этом атомы элемента из подгрупп б периодич. системы в структуре типа CaF_2 расположены внутри тетраэдра (к. ч. = 4, напр., $PtAl_2$, $AuIn_2$), а в структуре типа NiAs – в центре тригональной призмы (к. ч. = 6).

Структуры ионных и металлич. кристаллов можно рассматривать как плотные упаковки сферич. частиц (см. *Плотная упаковка*). Благодаря плотной упаковке одни и те же структурные типы характерны для кристаллов с ионным и металлич. типом связи. Главный параметр, определяющий возникновение того или иного структурного типа для ионных и металлич. кристаллов, – отношение соотв. ионных и металлич. радиусов компонентов. Ограничение числа реализующихся структурных типов для И. связано с тем, что диапазон изменений металлич. атомных радиусов существенно у́же, чем диапазон изменений радиусов катионов и анионов в ионных соединениях. Вместе с тем среди И., как и среди металлов, имеются специфич. кристаллич. структуры.

Предложенный Л. Полингом метод описания структуры ионных кристаллов с помощью координац. полиэдров используют и для описания структур И. Напр., легко устанавливается родственность И. трех структурных типов фаз Лавеса (усеченные тетраэдры) $MgCu_2$, $MgZn_2$ и $MgNi_2$ (рис. 2). В основе наиб. общей систематики структурных типов И. (П. И. Крипякевич, 1963) лежат координац. характеристики атома меньшего размера. Всего выделено 14 классов (или семейств) структурных типов, главные из них указаны в табл. 1.

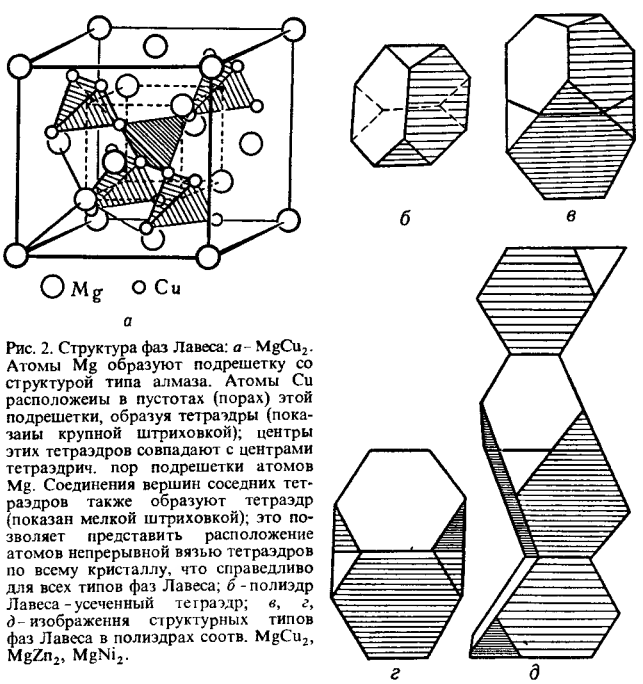


Рис. 2. Структура фаз Лавеса: *а* – $MgCu_2$. Атомы Mg образуют подрешетку со структурой типа алмаза. Атомы Cu расположеиы в пустотах (порах) этой подрешетки, образуя тетраэдры (показаны крупной штриховкой); центры этих тетраэдров совпадают с центрами тетраэдрич. пор подрешетки атомов Mg. Соединения вершин соседних тетраэдров также образуют тетраэдр (показан мелкой штриховкой); это позволяет представить расположение атомов непрерывной вязью тетраэдров по всему кристаллу, что справедливо для всех типов фаз Лавеса; *б* – полиэдр Лавеса – усеченный тетраэдр; *в*, *г*, *д* – изображения структурных типов фаз Лавеса в полиэдрах соотв. $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$.

К числу наиб. распространенных относятся И., имеющие структуры, близкие к структурам чистых металлов, – плотнейшие кубич. гранецентрированную и гексагональную (к. ч. = 12), а также кубич. объемноцентрированную (к. ч. = = 8 + 6, где 8 и 6 – число атомов соотв. в первой и второй координац. сферах). Координац. многогранники для плотнейших упаковок шаров одинакового размера – кубооктаэдр и его гексагон. аналог (рис. 3, *а*, *б*) – характерны для И., компоненты к-рых имеют близкие атомные радиусы. Кроме соед. со структурами типов Cu и Mg к данному классу принадлежат семейства сверхструктур (напр., AuCu, $AuCu_3$, Pt_7Cu), а также структурные типы Ni_3Sn, $TiCu_3$ и др. К. ч. = = 8 + 6 соответствует координац. многогранник в виде куба (8 соседей у центр. атома), атомы второй координац. сферы располагаются в вершинах октаэдра. К этому классу относятся структурные типы α-Fe, сверхструктуры на основе решетки типа α-Fe (напр., β-латунь или CuZn, Fe_3Al).

Табл 1 **СИСТЕМАТИКА СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ** (по П И Крипякевичу)

К ч	Семейства структурных типов: Координац многогранник	Структурные типы	r_A/r_B
12	Гексагональный аналог кубооктаэдра*	Mg, Mg_3Cd, $MgCu_2Sn$	1–1,23
12	Кубооктаэдр**	Cu, γ-Mn, Cu_3Au, CuAu, $SrPb_3$, $PtCu_3$, Hg, Pt_7Cu, $TiAl_3$, $ZrAl_3$, $AlCu_3$, PtCu	1–1,21
12	Оба типа кубооктаэдров	La, Ni_3Ti и др многослойные упаковки	
12	Икосаэдр	α-Mn, β-Mn, Cr_3S (Nb_3Sn), β-U (σ-FeCr), σ-Y_2Ni, χ-Ti_5Re_{24}, $MgZn_2$, $MgNi_2$, $MgCu_2$, $CaCu_5$ ($SmCo_5$), Th_2Ni_{17}, $ThMn_{12}$	1,05–1,50
10	Пентагоиальная призма	$MnAl_6$, Mn_2Hg_5	–
8 + 6	Куб	α Fe, Pa, CsCl, MnAu, NaTl, Fe_3Al, Cr_2Al, AuCd, Tl_7Sb_2, $Li_{22}Pb_5$, Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4(γ-латунь)	1–1,37
8 + 2	Антипризма (томсоновский куб)	$CuAl_2$	до 1,56***
6	Тригональная призма	CrB (CrAg, ThAl), AlB_2, α-$ThSi_2$(NiAs, Ni_2In)	до 1,19***

* Структура гексагон плотноупакованиая ** Структура кубич гранецентрированная *** Ниж пределы неизвестны

Др. подход к систематике кристаллич. структур металлов и их сплавов основан на выявлении наиб характерных плотных и плоских (или почти плоских) сеток и последовательностей их укладки (У. Пирсон, 1972) Примерно половина всех известных структурных типов металлич и полупроводниковых соед. описываются укладкой правильных атомных треугольных (3^6), гексагональных (6^3) сеток, сеток кагомэ (3636) и сеток (3^2434), содержащих квадраты (рис. 4, в обозначениях сеток большие цифры указывают форму ячейки, напр. 3–треугольная, 4–квадрат и т д,

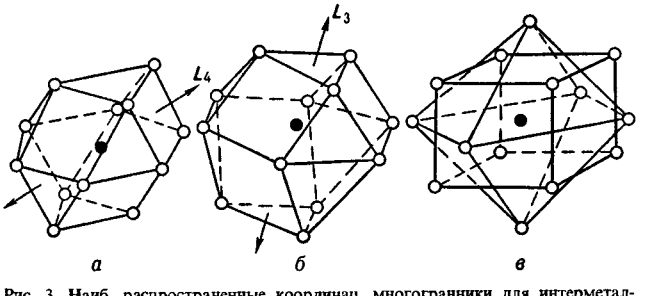


Рис 3 Наиб распространенные координац многогранники для интерметаллидов *а*–кубооктаэдр к ч = 12 (гранецентрир кубич структура), *б* гексагональный аналог кубооктаэдра к ч = 12 (гексагон плотноупакованиая структура), *в*–куб, к ч = 8 н октаэдр, к ч = 6 (объемноцентрированная кубич структура) Атом в центре координац многогранника показан черным кружком, атомы в вершинах–светлыми, принадлежат первой координац сфере (*а, б*) или первой и второй (*в*)

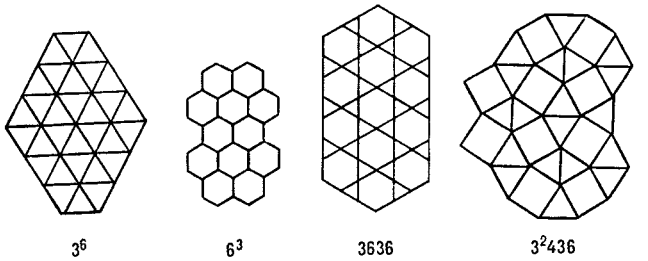


Рис 4 Структуры интерметаллидов, изображенные атомными сетками

цифры в верх индексах–число таких ячеек, окружающих узел сетки) Известные решетки металлов–гексагональная плотноупакованная и кубич гранецентрированная–представляют собой двух- (АВА.) и трехслойные (АВСА ..) упаковки треугольных сеток 3^6, в структурах соед. сетки содержат атомы разного сорта с упорядоченным или неупорядоченным расположением, м б искаженными и иметь пятиугольные ячейки В качестве примера на рис 5 представлена структура σ-фазы, показанная сетками

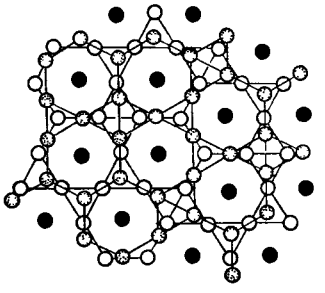


Рис 5 Структура σ-фазы, представлена двумя сетками кагоме, повернутыми одна по отношению к другой на 90°, атомы находящиеся между этими сетками, обозначены черными кружками

Несмотря на удобство описания мн структур с помощью плоских атомных сеток, следует учитывать трехмерный характер координации атомов в структурах кристаллов И Одним из главных принципов структурообразования для этих кристаллов следует считать предложенный Ф Лавесом в 1967 принцип наиб полного заполнения пространства, к-рое обеспечивается или плотнейшей упаковкой сфер при одинаковом радиусе компонентов (к ч = 12, поры, или пустоты, между атомами имеют конфигурацию тетраэдров и октаэдров), или идеальной упаковкой неск искаженных тетраэдров (характеризуется только одним типом пор–

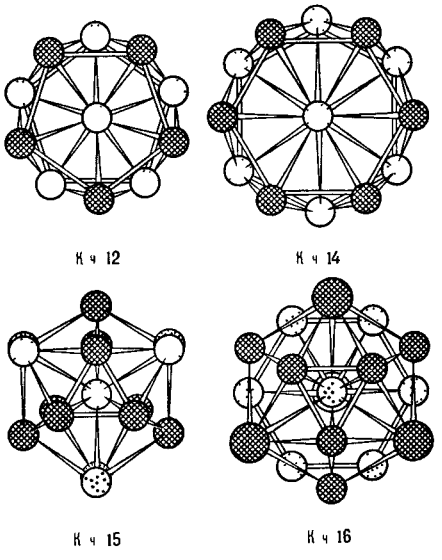


Рис 6 Координац многогранники Каспера–Франка, показаны проекциями атомов иа плоскость чертежа атомы, находящиеся на разных уровнях по отношению к центральному, изображены разл способами

тетраэдрическим). Дж Каспер и Ф. Франк в 1958 нашли 4 типа сложенных из тетраэдров выпуклых многогранников с треугольными гранями, имеющих 12, 14, 15 и 16 вершин (рис 6) Эти многогранники (как взаимопроникающие) описывают сложные атомные структуры нек-рых металлич. элементов (напр, α-Mn) и ряда И. (напр, σ-фаз). Для большинства И, описываемых многогранниками Каспера–Франка, характерно небольшое различие атомных радиусов. В др. случаях, напр для фаз Лавеса, условия плотной упаковки требуют обязательного и существ различия величин атомных радиусов компонентов И.

Состав и структура И. зависят от электроотрицательности компонентов, числа валентных электронов, величин атомных (металлич. или ковалентных) или ионных радиусов (в зависимости от преобладающего типа хим. связи), т. е. в целом от положения компонентов в периодич. системе. Главный фактор, определяющий состав и строение фаз Юм-Розери,– электронная концентрация $n_{эл}$, равная отношению числа валентных электронов к числу атомов в решетке И. (табл. 2). Структуры этих И. повторяют характерные структуры металлов. Для двойных И. установлены след. типы электронных соед.: в области значений $n_{эл}$ ок. $^3/_2$ образуются β-фазы Юм-Розери структурных типов β-латуни, CsCl, β-Mn, Mg; ок. $n_{эл} = {}^{21}/_{13}$ – γ-фазы со структурой типа γ-латуни; ок. $n_{эл} = {}^7/_4$ – ε-фазы структурного типа ε-латуни. Значения $n_{эл}$ соответствуют границам области гомогенности (для компонента в более высокой степени окисления) данной фазы. Др. случай проявления ограничивающего действия фактора электронной концентрации известен для трехкомпонентных систем, напр. для $MgCu_2$–$MgAl_2$, когда замещение меди алюминием приводит к последовательной смене структурных типов от $MgCu_2$ ($n_{эл}$ = 1,33–1,73) к $MgNi_2$ ($n_{эл}$ = 1,81–1,95) и к $MgZn_2$ ($n_{эл}$ = 1,98–2,05).

Табл. 2. – СОСТАВ И СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ (фаз Юм-Розери)

Кристаллич. структура	Соединение	Область гомогенности, ат. % металла II–V групп	Электронная концентрация $n_{эл}$ на границах области гомогенности
	1. $n_{эл} \approx {}^3/_2$		
Объемноцентрированная кубич. типа β-латуни или CsCl, $z^* = 2$	AgZn	39,1–57,5	1,39–1,57
	AlCo	29,6–52,7	0,74–1,658**
	$AlCu_3$	18,9–31,8	1,38–1,64
	Cu_3Sn	13,5–22	1,40–1,66
Кубич. сложная типа β-Mn, $z = 20$	Ag_3Al	20,3–30,8	1,41–1,62
	$CoZn_3$	75	1,50**
Гексагон. плотноупакованная типа Mg, $z = 2$	AgCd	50–53	1,50–1,53
	2. $n_{эл} \approx {}^{21}/_{13}$		
Кубич. сложная типа γ-латуни, $z = 52$	Ag_5Cd_8	57,5–62,9	1,53–1,68
	Au_9Al_4	33,6–35	1,67–1,70
	$Cu_{31}Sn_8$	18,0	1,54
	Cu_5Zn_8	57,1–69,9	1,57–1,73
	Ni_5Zn_{21}	78–84,9	1,66–1,70**
	3. $n_{эл} \approx {}^7/_4$		
Гексагон. типа ε-латуни, $z = 2$	$AgCd_3$	64,6–81,4	1,65–1,81
	Cu_3Sn	24,5–25,1	1,73–1,75
	$FeZn_7$	87–91	1,74–1,87**
	Ni_3Sn	25	1,75**

* z – число атомов в ячейке. ** Переходным металлам приписывается степень окисления 0 или +1.

Ограничивающее действие фактора электронной концентрации сказывается при образовании σ-фаз, возникающих в сплавах металлов подгрупп Vб–VIIб с металлами подгруппы VIIIб. σ-Фазы имеют частично или полностью упорядоченное расположение атомов в решетке типа β-U и отличаются одинаковой электронной концентрацией (n_{s+d} = 6,7–7,2, где n_{s+d} – отношение суммы s- и d-электронов к числу атомов в решетке). Состав σ-фазы в системе V–Fe близок к AB_3 (17–28%V), в системе V–Ni – к A_2B (55–65 ат.% V).

В двух- и особенно в трехкомпонентных системах фактор электронной концентрации проявляется в определенной последовательности смены σ- и σ-подобных фаз ($\sigma \to P \to \mu \to R \to \chi$) с изменением состава.

Во всех рассмотренных случаях сопоставляются структуры с одинаковыми или близкими координацией и компактностью кристаллич. решетки (типичные металлич. структуры в случае фаз Юм-Розери, одинаковая координация в случае σ-подобных фаз). При сравнении ряда структур с существенно разл. координациями и компактностью должен быть др. подход к количеств. оценке фактора электронной концентрации. В случае И., образуемых элементами подгрупп б, удалось установить (В. Ф. Дегтярева, Ю. А. Скаков, 1976) связь последовательности смены структур (в одной или в разных системах) с изменением состава при определении электронной концентрации как отношения числа валентных электронов к единице объема (табл. 3). Необходимость такого способа выражения электронной концентрации обусловлена тем, что в отличие от ряда фаз Юм-Розери в ряду соед. металлов подгрупп б сильно изменяются компактность решеток и к. ч.

В случае др. И. электронный фактор может не оказывать ограничивающего действия на концентрац. область существования И., т. к. ограничивающим становится др. фактор – геометрический (или размерный) r_A/r_B, – требующий определенного соотношения числа атомов компонентов в связи с особой ролью атомного упорядочения, напр. соед. Ni_4Mo, или в связи с тем, что позиции, занимаемые атомами в кристаллич. решетке, не равноценны, напр. фазы Лавеса AB_2. Эти фазы (структурные типы $MgCu_2$ – кубич., $MgNi_2$ – гексагон. и $MgZn_2$ – гексагон.) возникают при взаимод. металлов практически всех групп периодич. системы при условии, что соотношение атомных радиусов компонентов $r_A/r_B \approx 1{,}22$ (практически для табличных значений радиусов $r_A/r_B \approx 1{,}10$–$1{,}40$). Ограничивающее действие фактора электронной концентрации проявляется в том, что нек-рые элементы вообще не образуют фаз Лавеса, напр. переходные элементы в системах состава AB_2 при $n_{s+d} \leqslant 7{,}7$.

Табл. 3. – КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУПП 5-ГО И 6-ГО ПЕРИОДОВ

Кристаллич. структура	Структурный тип	К. ч.	Электронная концентрация* $(n_{эл}/v)\cdot 10^3$
Гранецентрированная кубич. или гексагон. плотноупакованная	Cu	12	0,102–0,114
Гранецентрированная тетрагон.	In	12–8	0,114–0,127
Гексагон.	Ni_2In	6	0,128–0,138
Объемноцентрированная кубич.	W	8	0,131
Примитивная гексагон.	$HgSn_6$	2 + 6	0,140–0,149
Объемноцентрированная тетрагон.	β-Sn	4 + 2	0,147–0,151
Примитивная кубич. или кубич. типа NaCl	α-Po, NaCl	6	0,153–0,160
Ромбоэдрич.	As	3 + 3	

* $n_{эл}$ – среднее число валентных электронов на атом, v – объем элементарной ячейки, приходящийся на атом (в нм).

При анализе возможности образования того или иного И. исходят не из конкретных значений геом. факторов и эффективных атомных радиусов, а из табличных для к. ч. = 12; в случае переходных металлов следует иметь в виду, что их атомные радиусы сравнительно мало изменяются в пределах одного периода, поскольку при переходе от элемента к элементу достраиваются внутр. электронные оболочки. Благодаря эффекту лантаноидного сжатия малы различия атомных радиусов элементов 5-го и 6-го периодов, 24 элемента имеют атомные радиусы в пределах 0,125–0,160 нм, и различия между ними составляют 10% и менее.

Влияние геом. фактора на состав и структуру И. наблюдается при переходе от фаз Лавеса AB_2 к соед. AB_5 (или AB_n). Если в соед. AB_2 один из атомов А (имеет бо́льший радиус) из каждых двух формульных единиц в ячейке кристаллич. решетки замещается атомом В, возникают И. состава AB_5, напр. $AuBe_5$ (структурный тип $MgCu_2$) или $CaCu_5$ (структурный тип $MgZn_2$). Дальнейшее замещение в структуре типа $CaCu_5$ $^1/_3$ или $^1/_2$ атомов А парами менее крупных атомов приводит к структурным типам Th_2Ni_{17} и $ThMn_{12}$; при этом чем больше отношение r_A/r_B, тем больше

n в ф-ле AB_n. Ряд таких И. образуется в системе Co–Sm и в др. подобных системах, содержащих РЗЭ

При взаимод. Ti, Sc, Hf, Zr с переходными элементами VIII гр.– Ni, Co, Pd, Rh, Pt – возникают фазы A_2B, близкие по структуре к т. наз. карбиду быстрорежущей стали Fe_3W_3C (кубич структура, 96 атомов в ячейке); геом. фактор $r_A/r_B \approx 1{,}20$ (к. ч. = 12), однако на образование этих фаз оказывает ограничивающее действие и фактор электронной концентрации, чем объясняется отсутствие двойных фаз с участием Fe. С этим же фактором, вероятно, надо связывать появление таких фаз в ряде систем при наличии кислорода, азота или углерода, к-рые выступают как стабилизаторы (подобно фазам внедрения).

В тройных системах образуются И., имеющие как отличия, так и сходства в структурных типах с двойными И. Напр., Cu_2AlMn по структурному типу (кубич. сингония, 16 атомов в ячейке) близок к Fe_3Al; элементарная ячейка кристаллич. решетки σ-подобной *P*-фазы в трехкомпонентном сплаве $Cr_{18}Mo_{42}Ni_{40}$ (ромбич. сингония, 56 атомов в ячейке) м. б. описана как сдвоенная по оси *c* ячейка решетки σ-фазы. Вместе с тем добавление третьего (или четвертого) компонента в систему часто приводит к появлению новых, не существовавших в данной двойной системе И. в связи с действием фактора электронной концентрации (напр., образование σ-фазы в системе Cr–Ni при добавлении 8–15% Si).

Найден особый тип И., в к-рых отсутствует трансляционная симметрия кристалла, поскольку существует ось симметрии 5-го порядка. Эти соед. наз. квазикристаллич. (см. *Квазикристалл*), или икосаэдрическими. Впервые такое соед. было получено как метастабильная фаза в системе Al–Mn при содержании ок. 16 ат.% Mn в условиях закалки из жидкого состояния. Для ряда сплавов в области концентраций, где образуются И., в условиях большой скорости охлаждения расплава получают метастабильные аморфные фазы, или металлич. стекла (напр., в системах Cu–Zr, Ni–Ti). Аморфные И. возможно получить также при конденсации из пара, сильной деформацией смеси порошков, при ионной имплантации или путем радиац. воздействия на И.

Свойства. Физ. и хим. св-ва И. в гораздо большей степени, чем кристаллич. структура, зависят от природы хим. связи. Ионные И. обладают св-вами, характерными для солей,– высокой т-рой плавления, пониженной (по сравнению с металлической) электрич. проводимостью, наличием на диаграммах состояния узких областей гомогенности и др., многие разлагаются водой. Для И. с преобладающей металлич. связью характерны св-ва металлов, прежде всего более или менее значит. способность к пластич деформации. Все же мн. И. отличаются низкой пластичностью и сообщают повыш. хрупкость сплавам, в к-рых они являются одной из структурных составляющих (напр, фаза σ-FeCr в хромистых сталях) или основой (напр, $SmCo_5$ в сплаве для постоянных магнитов). Благодаря особенностям кристаллич. и электронной структур И в них происходит как бы оптимизация важных в практич отношении физ. св-в (высокая т-ра плавления и низкая диффузионная подвижность компонентов в жаропрочных сплавах, магнитокристаллич анизотропия и высокая коэрцитивная сила в сплавах для постоянных магнитов, нулевая магнитострикция и высокая магн. проницаемость в магнитно-мягких сплавах, сверхпроводимость, напр. в сплавах Nb_3Sn, Nb_3Al и др.) Св-вами полупроводников обладают, как правило, соед. металлов с неметаллами

В связи с использованием И. для получения высокопрочных сплавов, в т. ч. коррозионно- и жаростойких, жаропрочных, важны хим. св-ва И, особенно их отношение к окислению При окислении тугоплавких И при низких т-рах в связи с малой подвижностью атомов в решетках могут образовываться как простые оксиды, так и сложные (напр., $Nb_2O_5 \cdot Al_2O_3$ при окислении $NbAl_3$), они м. б. кристаллич., аморфными или метастабильной кристаллич структуры. Образование поверхностных оксидных пленок повышает сопротивляемость И. к окислению Наиб. стойки к окислению при повыш. т-рах (выше 1000 °C) алюминиды и бериллиды.

Ряд И., в частности И. щелочных и щел.-зем. металлов и нек-рые соед. Al, разлагаются в присут. влаги. Скорость разложения легкоплавких И. возрастает в ходе р-ции (20–40 ч); $MgCu_2$, $MgZn_2$, Al_3Mg_2, $CuAl_2$ влагой не разлагаются.

Характер взаимод. И. с H_2 зависит от реакц. способности компонентов по отношению к водороду. Если все компоненты И являются активными гидридообразователями, происходит диссоциация И. с образованием индивидуальных гидридов. насыщение водородом может привести к аморфизации И. В др случаях возникают сложные гидриды как фазы на основе И (см. *Гидриды*). Это определяется не только особенностями кристаллич. структуры (напр., наличием мест внедрения), но и особенностями электронной структуры компонентов и самого И. (наличием электронных вакансий). Такими особенностями обладают фазы Лавеса, а также родственные им фазы с участием переходных металлов, прежде всего РЗЭ.

Применение. Нек-рые И. используют как магн. материалы ($SmCo_5$, Fe_3Ni, Cu_2MnAl и др.), сверхпроводники (Nb_3Sn и др.), аккумуляторы H_2 (соед. РЗЭ, РЗЭ и Mg, напр. $LaNi_5$, $CeMg_{12}$). И входят в состав высокопрочных конструкц. материалов (напр., обеспечивают высокую прочность в дисперсионно-твердеющих сплавах на основе Al, Cu, Fe и др.), жаропрочных сплавов [напр., γ′-$Ni_3(Al, Ti)$ в сплавах на основе Ni создает высокодисперсную микроструктуру, сохраняющую высокую прочность в условиях длительной работы при повыш. т-рах]. На основе И. созданы защитные покрытия из тугоплавких металлов (Ni_3Al, Ni_3Nb, Ti_3Al и др.) Фазовое превращ. TiNi (кубич. ⇄ ромбич фаза) обусловливает специфич св-во этого материала – «память формы»; TiNi используют для изготовления термочувствит. элементов и преобразователей тепловой энергии в механическую.

Лит Белов Н В, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, М, 1947, Крипякевич П И, «Ж структурн химии», 1963, т 4, № 1, с 117–36, там же, № 2, с 282–99, Теслюк М Ю, Металлические соединения со структурами фаз Лавеса, М, 1969, Интерметаллические соединения, сб под ред И И Корнилова, пер с англ, М, 1970, Дегтярева В Ф, Скаков Ю А, «Кристаллография», 1976, т 21, в 2, с 405–07, Пирсон У Б, Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, ч 1–2, пер с англ, М, 1977, Уманский Я С, Скаков Ю А, Физика металлов (Атомное строение металлов и сплавов), М, 1978, Смитлз К Дж, Металлы. Справочник 5 изд, пер с англ, М, 1980, Николин Б И, Многослойные структуры и политипизм в металлических сплавах, К, 1984

Ю А Скаков

ИНТЕРФЕ́РОНЫ (от лат. inter – взаимно, между собой и fero – ударяю, поражаю), видоспецифич. белки, вырабатываемые клетками позвоночных животных в ответ на действие индукторов (обычно вирусы, двухцепочечные вирусные РНК или митогены)

Лейкоцитарный И. (α-И.) – смесь белков, продуцируемых лейкоцитами при воздействии на них вирусов. Позвоночные животные имеют неск. генов, кодирующих разл. α-И Известна первичная структура ок. 20 α-И. человека, определенная из последовательности нуклеотидов соответствующих генов и, частично, анализом самих И Их относит. содержание в смеси зависит от типа продуцирующих клеток и от типа индуктора Мол м α-И колеблется от 18 тыс. до 25 тыс, p*I* от 5,5 до 7,5, кислотоустойчивы – не теряют своей активности при pH 2 Большинство известных И. этой группы – негликозилир белки, имеющие приблизительно 80%-ную гомологию и не содержащие потенциального участка гликозилирования Гликозилированы только нек-рые α-И, выделенные из опухолевых лейкоцитов (углеводная компонента содержит остатки глюкозамина и галактозамина). Синтезируются α-И. в виде предшественников, от к-рых затем отщепляются сигнальные пептиды, содержащие 23 аминокислотных остатка (человек, мышь), с образованием зрелых И., содержащих 166–165 (человек) или 166–167 (мышь) аминокислотных остатков.

Наиб распространенные α-И. человека – α_2-И. (А-И.), α_1-И. (D-И.) и α_3-И (F-И.) Они содержат на N-конце

остаток цистеина, к-рый участвует в образовании одного из двух имеющихся в молекуле дисульфидных мостиков. Наличие этих мостиков важно для биол. активности, к-рая теряется при действии на такие И. восстановителей (напр., 2-меркаптоэтанола). α-И. не теряют биол. активности при действии на них ионогенных ПАВ, напр. Na-соли дедецилсульфата. От С-конца этих И. может отщепляться пептид, состоящий из неск. аминокислотных остатков. α-И. обладают широким спектром биол. действия; иаиб. изучена их антивирусная, иммунорегуляторная и антиопухолевая активности.

Фибробластный И. (β-И.) – одии или неск. гликопротеинов, синтезируемых фибробластами (клетки, способные синтезировать волокнистые структуры соединит. ткани) при воздействии на них двухспиральной РНК. Мол. м. 20 тыс., белковая часть β-И. человека состоит из 166 аминокислотных остатков и содержит участок гликозилирования (Asn-Glu-Thr; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Имеется приблизительно 30%-ная гомология в первичных структурах α- и β-И. Стабилен в кислотиой среде при pH р-ра вплоть до 2,0. Фибробласты человека синтезируют полипептидную цепь β-И. в виде предшественнииков, от к-рых затем отщепляется сигнальный пептид, состоящий из 21 аминокислотного остатка, с образованием зрелых И. По своему биол. действию сходен с α-И.; взаимод. с теми же клеточными рецепторами.

Иммунный И. (γ-И.) – простой белок или гликопротеины, синтезируемые Т-лимфоцитами при воздействии на них митогенов (стафилококкового энтеротоксина, нек-рых лектинов и др.). Белковая часть γ-И. состоит из 143 аминокислотных остатков и имеет два потенциальных участка гликозилирования. В отличие от α- и β-И. он теряет свою активность при pH 2,0 и имеет p*I* в области 8,6–8,7. Прир. γ-И. представлен тремя белками: с мол. м. 15 тыс. (негликозилирован), 20 тыс. (гликозилирован по одному из участков) и 25 тыс. (гликозилирован по обоим участкам). От С-конца γ-И. может отщепляться разное кол-во аминокислотных остатков, что делает его гетерогенным. После отщепления сигнального пептида у γ-И. образуется блокированный N-конец (не содержит своб. группы NH_2) в виде пироглютаматного остатка. γ-И. действует на др. клеточные рецепторы нежели α- и β-И. и отличается от последних менее выраженной антивирусной и более выраженными иммунорегуляторной и антиопухолевой активиостями. Т-Лимфоциты человека синтезируют полипептидную цепь γ-И. также в виде предшественника, от к-рого затем отщепляется сигнальный пептид, состоящий из 23 аминокислотных остатков с образованием зрелого И.

В настоящее время И. получают из прир. источников или методами генной инженерии. Человеческий лейкоцитарный И. используют для лечения острого лейкоза, волосатоклеточной лейкемии, а также для профилактики и лечения гриппа и др. вирусных респираторных заболеваний.

Лит Овчинников Ю А [и др.], «Молекулярная биология», 1984, т 18, в 1, с 48–69, Pestka S, «Arch Biochem. and Biophys», 1983, v 221, № 1, p 1–37; Shaw G D [a o.], «Nucleic Acids Research», 1983, v. 11, p 556–73, Labdon J E. [a o.], «Arch Biochem and Biophys», 1984, v 232, № 1, p 422–26, Rinderknecht E, O'Connor B H, Rodriguez H, «J Biol Chem», 1984, v 259, № 11, p 6790–97, Lemson P J, Van der Korput J. A. G. M, Trapman J., «J of General Virology» 1984, v 65, № 8, p 1365–72

С А Царев.

ИНУЛИ́Н, см. *Фруктаны.*

ИНФОРМАЦИО́ННО-ПОИСКО́ВЫЕ СИСТЕ́МЫ (ИПС) в химии, совокупность лингвистич., программно-информац., технол. и техн. ср-в для ввода, хранения, накопления, обработки, поиска и выдачи необходимой специалистам информации (документов или фактов). Данная статья посвящена автоматизир. ИПС, к-рые могут кроме решения перечисл. задач осуществлять также выпуск разл. информационно-справочных изданий, в т. ч. указателей (напр., формульных).

Элементы ИПС: лингвистич. обеспечение – информационно-поисковые языки, к-рые служат для ввода и поиска данных, рубрикаторы, тезаурусы, индексы разл. классификаций и др.; программно-информац. обеспечение – пакеты прикладных и спец. программ, банк данных (см. ниже), набор правил перевода запросов с естеств. языка на информационно-поисковый и обратного перевода, а также совокупность правил, или критерии соответствия, определяющие степень смысловой близости поискового образа данных поисковым образам запросов; технол. обеспечение – набор методич. документов, определяющих функционирование ИПС; техн. обеспечение – быстродействующая ЭВМ, устройства телеобработки и телепередачи данных, микрофильмирования и др.

В зависимости от характера вводимой информации ИПС условно подразделяют на документальные и фактографические. Документальные ИПС (ДИПС) непосредственно не отвечают на вопросы, сформулированные в информац. запросе, а только выдают наименования или осн. содержание хранимых исходных документов (книги, статьи, техн. отчеты, патенты, правила и нормы, типовые химико-технол. схемы и т. д.). Фактографические ИПС (ФИПС) непосредственно выдают в ответ на запросы сведения по заданной теме (физ.-хим. константы и структурные ф-лы соед., семейства однотипных р-ций, типоразмеры оборудования и др.).

ИПС различаются охватом вводимой лит., поисковыми возможностями и видами подготавливаемых информац. изданий. По объему обрабатываемой лит. ИПС подразделяют на крупномасштабные (интегральные) и проблемные (проблемно-ориентированные), наз. также банками данных (БД). Каждый БД – совокупность базы данных (множество сведений, хранимых в памяти ЭВМ), лингвистич. и программных ср-в для поиска информации.

Одна из наиб. важных проблем при создании ИПС – ввод структурных ф-л орг. соединений. Для этого используют в осн. системы бескодового ввода (напр., графич. дисплеи, устройства оптич. считывания). Применяют также разл. системы кодирования, напр. код Висвессера (блочный, канонический) или произвольно-блочный (ПБ-код – неканонический). В памяти ЭВМ структурные ф-лы соед. хранятся в виде поатомных таблиц связей (матриц связей). Для каждого вводимого в ИПС соед. матрица связей сравнивается (идентифицируется) с матрицами связей всех хранимых соединений. Новому соед. присваивается новый регистрац. номер; если соед. с такой структурой было ранее зарегистрировано, записывается лишь новая информация о нем из данной публикации. Из матриц связей в ИПС вырабатываются спец. «фильтры», служащие для поиска индивидуальных соед. или их классов, а также спец. записи для генерации информационно-справочных изданий.

ИПС в СССР. Информация в области хим. науки и технологии сосредоточена в осн. в Единой системе научно-техн. информации по химии (ЕС НТИ «Химия») и ряде др. систем (наиб. крупная из них – ИПС «АССИСТЕНТ»), действующих в составе Государств. автоматизир. системы научно-техн. информации СССР (ГАСНТИ).

ИПС «АССИСТЕНТ» обеспечивает обработку большинства опубликованных в мире источников информации по естеств. наукам и технике. В рамках этой ИПС подготавливается база данных, включающая библиографич. сведения и ключевые слова (БД БК) соотв. из 200 и 70 тыс. публикаций, проходящих ежегодно через реферативные журналы (РЖ) «Химия» и «Физ.-хим. биология и биотехнология». По 10 тыс. публикаций в год из РЖ «Коррозия и защита от коррозии» накапливает БД, включающий библиографич. списки, ключевые слова и рефераты (БД БКР). Накопленный ретроспективный фонд БД по химии составляет ок. 2 млн. публикаций; в одном сеансе поиска предоставляется массив за два года (500 тыс. публикаций). Поиск м. б. проведен по любому элементу библиографич. описания, фамилиям авторов, ключевым словам, индексам разл. классификаций (рубрикаторы ГАСНТИ, ВИНИТИ, УДК и др.). Поиск нужных данных проводится после поступления новой партии документов каждые две недели. Результаты поиска выдаются в виде микрокопий публикаций (микрофиш) или машинных распечаток, содержащих

библиографич. описания документов, фамилии авторов, ключевые слова и др., а также номера рефератов в РЖ.

Всесоюзный ин-т научной и техн. информации Государств. комитета СССР по науке и технике и АН СССР (ВИНИТИ) и Центр. ин-т информации хим. пром-сти ГДР в составе международной системы информации стран-членов СЭВ по химии и хим. технологии «ИНФОРМХИМ» и ИПС «АССИСТЕНТ» создают крупномасштабный банк структурных данных, в к-рый кроме сведений из БД БК включена информация о брутто-формулах, систематич. и тривиальных названиях, св-вах, р-циях и областях применения всех соед., вводимых в РЖ «Химия» (до 600 тыс. в год). В составе банка подготавливаются специализир. указатели (формульные, циклов, гетероэлементов, тривиальных назв.). Ретрофонд банка включает 2 млн. соединений.

В ЕС НТИ «Химия», являющейся частью «ИНФОРМХИМ», создаются отраслевые системы с помощью центр. органов информации ряда отраслей народного х-ва, напр. хим. и нефтеперерабатывающей пром-сти. Так, с 1983 генерируется база данных для системы «Технико-экономич. информация». Кроме того, формируются проблемно-ориентированные БД, ИПС по мол. спектрам орг. соед. (объем пополнения 20–30 тыс. спектров разл. в-в в год, фонд ок. 200 тыс. соед.) действует в Научно-информац. центре по мол. спектроскопии СО АН СССР; осн. виды поиска – нахождение спектра для соед. заданной структуры и структуры соед. по заданному спектру. В Ин-те высоких т-р АН СССР создана ИПС «ИВТАНТЕРМО», к-рая позволяет отыскивать нужные термодинамич. данные, а также рассчитывать термодинамич. характеристики хим р-ций.

В составе одной из отраслевых систем автоматизир. проектирования функционирует «Автоматизир. всесоюзная единая система теплофиз. абонирования» («АВЕСТА»), к-рая включает след. БД: осиовные физ.-хим. параметры и их эксперим. зиачения; методики расчетов теплофиз. св-в индивидуальных соед., бинарных и многокомпонентных смесей, нефтей и нефтяных фракций; библиографич. источники.

В ВИНИТИ работает ИПС по химии фторорг. соед. («Фтор»). Ее особенность – возможности поиска типов орг. р-ций (по видам хим. связей), а также сведений о р-циях получения заданных классов соед. и р-циях, в к-рые они вступают. Возможен поиск информации о биологически активных фторорг. соед. и областях их применения. Информац. массив превышает 1 млн. р-ций (объем пополнения 50 тыс. р-ций в год). Поскольку химия фторорг. соед. включает орг. соед. всех классов, ИПС «Фтор» можно рассматривать практически как банк р-ций орг. химии.

Отечеств. и зарубежную информацию по естеств. наукам и технике представляет на магн. лентах и в режиме теледоступа Государств. публичная научно-техн. библиотека. НПО «ПОИСК» разрабатывает крупномасштабную информац. систему патентной мировой документации «ТЕМП-1» (объем базы данных более 7 млн. документов, опубликованных в 1970–1986).

ИПС за рубежом. В США на базе РЖ «Chemical Abstracts» («CA») создана наиб. крупная зарубежная интегральная ИПС – «Chemical Abstracts Service» («CAS»). В ее состав входят подсистема «Chemical Registry», включающая информацию о более чем 8 млн. соед (структурные и брутто-формулы, систематич. и тривиальные назв., регистрац. номера и номера рефератов), и подсистема, обеспечивающая поиск и прямую выборку нужных соед из информац. массива. ИПС «CAS» подготавливает ряд БД по отд. проблемам химии и, кроме того, БД «CA» «Search», содержащий библиографич. описания всех публикаций, все предметные понятия и названия соединений. С 1983 ИПС «CAS» участвует в создании международной спутниковой телекоммуникац. сети научно-техн. информации по хим. наукам и пром-сти. В Ин-тс научной информации (Филадельфия) действует ИПС, к-рая на основе обработки более 100 хим. журналов подготавливает ряд информац. изданий: «Current Abstracts of Chemistry and Index Chemicus», «Chemical Substructure Index», указатель цитированной лит. «Citation Index» и др. В подсистеме «Index Chemicus Registry System» накоплен информац. массив, превышающий 3 млн. соед. (объем пополнения ок. 200 тыс. в год).

В Великобритании разработана ИПС «Computerized Retrieval of Organic Structure Based on Wiswesser» («CROSBOW»), в к-рой в память ЭВМ с помощью кода Висвессера вводится информация о новых соед. (общий массив более 3,5 млн.) из ИПС Ин-та научной информации (Филадельфия).

Во Франции действует ИПС «Télésystèmes Questel Plus», включающая ряд проблемных БД, в т. ч. систему поиска соед. по структурным ф-лам «Le système de description et d'automatisation des recherches, de corrélation» («DARC»). В последней системе иифорнац. массив (превышает 5 млн. соед., объем пополнения 300 тыс. в год) накапливается с 1965 на основе сведений из ИПС «CAS» и БД «Derwent» (патентная информация). Данные ИПС «DARC» предоставляются в страны Европы через информац. сеть EURONET, в др. страны – через сети TUMNET и TELENET. В Национальном центре науч. исследований функционирует ИПС «Programme Appliqué à la Selection et à la Compilation Automatiques de la Literature» («PASCAL»). Эта система осуществляет обработку лит. по теоретич., физ. и фармацевтич. химии и хим. технологии (более 100 тыс. публикаций в год) и подготавливает соответствующие БД, а также РЖ «Bulletin Signaletique» и указатели к нему.

В ФРГ создается западногермано-японская интегральная ИПС «Internationale Documentationsgesellschaft für Chemie» («IDC»), производящая поиск нужных соед. по структурным фрагментам, в основе к-рых лежит связь углерод – гетероатом.

Из проблемно-ориентированных баиков, создаваемых за рубежом, в СССР широко используется БД «Cambridge Structural Database» – Кембриджский банк кристаллографич. данных, включающий сведения (с 1935) о кристаллич. структурах ок. 40 тыс. орг. и металлоорг. соединений.

Ускорение научно-техн. прогресса в химии требует дальнейшего развития системы информац. обеспечения. Поэтому в разл. страиах продолжаются работы по совершенствованию действующих, а также созданию и вводу в эксплуатацию иовых ИПС для получения сведений о токсикологич. и экологич. св-вах разнообразных соед., о способах ресурсосбережения в процессах хим. технологии, их интенсификации и надежности, о причинах возникновения и путях предотвращения аварий в хим. произ-вах и др. Важная ф-ция ИПС – обеспечение и пополнение информацией САПР, систем управления и научных исследований, а также разл. интеллектуальных систем поиска оптим. решений и проблемно-ориентированных БД (см., напр., *Искусственный интеллект*).

Лит Михайлов А И, Черный А И, Гиляревский Р С, Научные коммуникации и информатика, М, 1976, Бондарь В В [и др], «Научно-техническая информация», сер 1, 1984, № 2, с 15–22, Коптюг В А, в сб Д И Менделеев, 150 лет со дня рождения, М, 1986, с 166–84, «J of Chemical Information and Computer sciences», 1985, v 25, № 3, p 170–80, 186–97, 258–63, 271–75, 326–33, Communication, storage and retrieval of chemical information, N Y, 1985, Потапов В М, Кочетова Э К, Химическая информация Справочник, 2 изд, М, 1988

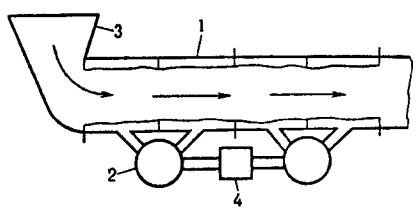
Г Л Мищенко

ИНФРАЗВУКОВЫЕ АППАРАТЫ (от лат. infra – ниже, под), машины или устройства, в к-рых для интенсификации технол. процессов в жидких средах используются низкочастотные акустич. колебания (собственно инфразвуковые частотой до 20 Гц, звуковые частотой до 100 Гц). Колебаиия создаются непосредственно в обрабатываемой среде с помощью гибких излучателей разл конфигурации и формы или жестких металлич. поршней, соединенных со стенками технол. емкостей через упругие элементы (напр., резиновые). Это дает возможность разгрузить от колебаний источника стенки И. а., значительно уменьшает их вибрацию и уровень шума в производств. помещениях. В И. а., как и в вибрационных (см. *Вибрационная техника*) и *пульсационных ап-*

паратах, возбуждаются колебания с большими амплитудами (от единиц до десятков мм). Однако малое поглощение инфразвука рабочей средой и возможность ее согласования с излучателем колебаний (подбор соответствующих параметров источника) и размерами аппаратов (для обработки заданных объемов жидкости) позволяют распространить возникающие при воздействии инфразвука т. наз. нелинейные волновые эффекты на большие технол. объемы. Благодаря этому И. а. принципиально отличаются от ультразвуковых, в к-рых жидкости обрабатываются в небольшом объеме.

В И. а. реализуются след. физ. эффекты (один или неск. одновременно): кавитация, высокоамплитудное знакопеременное и радиационное (звукового излучения) давления, знакопеременные потоки жидкости, акустич. течения (звуковой ветер), дегазация жидкости и образование в ней множества газовых пузырьков и их равновесных слоев, сдвиг фаз колебаний между взвешенными частицами и жидкостью. Эти эффекты значительно ускоряют окислит.-восстановит., электрохим. и др. р-ции, интенсифицируют в 2–4 раза пром. процессы перемешивания, фильтрования, растворения и диспергирования твердых материалов в жидкостях, разделения, классификации и обезвоживания суспензий, а также очистку деталей и механизмов и т. д. Применение инфразвука позволяет в неск. раз снизить уд. энерго- и металлоемкость и габаритные размеры аппаратов, а также обрабатывать жидкости непосредственно в потоке при транспортировании их по трубопроводам, что исключает установку смесителей и др. устройств.

Одна из наиб. распространенных областей применения инфразвука – перемешивание суспензий посредством, напр., т. наз. трубных И. а. Такая машина состоит из одного или иеск. последовательно соединенных гидропневматич. излучателей и загрузочного устройства (см. рис.). Модулятор



Инфразвуковой аппарат для перемешивания суспензий: 1 мембранный излучатель колебаний; 2 модулятор сжатого воздуха; 3 загрузочное устройство; 4 компрессор.

распределяет воздух таким образом, что каждая из двух цилиндрич. резинокордных мембран излучателя колеблется в противофазе с соседней. Жидкость подается внутрь аппарата, где подвергается воздействию мощных низкочастотных колебаний, к-рые трансформируются в поперечные и продольные колебания частиц жидкости. Напр., при подготовке в данном аппарате к флотации минер. пульпы под действием инфразвука происходят мелкодисперсное эмульгирование флотореагентов, предварит. аэрация суспензии вследствие выделения из жидкости микропузырьков воздуха и интенсивное перемешивание пульпо-воздушной смеси.

Для ситового разделения и сгущения суспензий из тонкоизмельченных материалов перспективно использование классификаторов-сгустителей. В таком аппарате благодаря непрерывной обработке суспензии инфразвуковыми колебаниями протекают физ. процессы, влияющие на характер движения твердой и жидкой фаз и реологич. св-ва среды, а также непрерывно подвергается очистке (регенерируется) классифицирующий элемент. В отсутствие колебаний при движении суспензии через сито на его пов-сти образуется плотный слой частиц, что приводит к постепенному закупориванию щелей и быстрому уменьшению скорости фильтрования дисперсионной среды. При включении возбудителя колебаний в щелях сита образуются микропотоки, направления к-рых знакопеременны по отношению к направлению оси. потока суспензии.

На первой стадии, когда направления микропотоков и гл. потока совпадают, возникает перепад давлений, суммирующийся с гидростатич. давлением, что ускоряет фильтрование и разделение фаз. На второй стадии, когда направления микропотоков и осн. потока противоположны, звуковое поле создает обратный импульс давления, под действием к-рого разрушается фильтрующий слой частиц, и они стряхиваются с пов-сти сита, в результате чего последнее регенерируется.

Др. вариант классификатора-сгустителя – аппарат с неподвижным, горизонтально расположенным сепарирующим элементом – сеткой (тканой металлической, капроновой, полиуретановой и др.), через к-рую под постоянным давлением движется восходящий поток суспензии. На сетке поток разделяется на два – проходящий и возвратный, к-рый далее в виде сгущенной суспензии с крупными твердыми частицами удаляется через нижний разгрузочный узел. Классификатор может состоять из неск. аналогичных секций.

Лит.: Римский-Корсаков А. В., Ямщиков В. С., «Вестник АН СССР», 1980, № 7, с. 3–11; Акустическая технология обогащения полезных ископаемых, М., 1987

В. С. Ямщиков.

ИНФРАКРА́СНАЯ СПЕКТРОСКОПИ́Я (ИК спектроскопия), раздел мол. оптич. спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагн. излучения в ИК области, т. е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения – длина волны (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебат. уровнями осн. электронного состояния изучаемой системы (см. *Колебательные спектры*). Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геом. строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

Для регистрации спектров используют классич. спектрофотометры и фурье-спектрометры. Осн. части классич. спектрофотометра – источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Кювета с в-вом (в любом агрегатном состоянии) помещается перед входной (иногда за выходной) щелью. В качестве диспергирующего устройства монохроматора применяют призмы из разл. материалов (LiF, NaCl, KCl, CsF и др.) и дифракц. решетки. Последовательное выведение излучения разл. длин волн на выходную щель и приемник излучения (сканирование) осуществляется поворотом призмы или решетки. Источники излучения – накаливаемые электрич. током стержни из разл. материалов. Приемники: чувствительные термопары, металлич. и полупроводниковые термосопротивления (болометры) и газовые термопреобразователи, нагрев стенки сосуда к-рых приводит к нагреву газа и изменению его давления, к-рое фиксируется. Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой. Достоинства приборов классич. схемы: простота конструкции, относит. дешевизна. Недостатки: невозможность регистрации слабых сигналов из-за малого отношения сигнал: шум, что сильно затрудняет работу в далекой ИК области; сравнительно невысокая разрешающая способность (до 0,1 $см^{-1}$), длительная (в течение минут) регистрация спектров.

В фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а осн. элемент – интерферометр. Поток излучения от источника делится на два луча, к-рые проходят через образец и интерферируют. Разность хода лучей варьируется подвижным зеркалом, отражающим один из пучков. Первоначальный сигнал зависит от энергии источника излучения и от поглощения образца и имеет вид суммы большого числа гармонич. составляющих. Для получения спектра в обычной форме производится соответствующее фурье-преобразование с помощью встроенной ЭВМ. Достоинства

фурье-спектрометра высокое отношение сигнал шум, возможность работы в широком диапазоне длин волн без смены диспергирующего элемента, быстрая (за секунды и доли секунд) регистрация спектра, высокая разрешающая способность (до 0,001 $см^{-1}$) Недостатки сложность изготовления и высокая стоимость

Все спектрофотометры снабжаются ЭВМ, к-рые производят первичную обработку спектров накопление сигналов, отделение их от шумов, вычитание фоиа и спектра сравнения (спектра р-рителя), изменение масштаба записи, вычисление эксперим спектральных параметров, сравнение спектров с заданными, дифференцирование спектров и др

Кюветы для ИК спектрофотометров изготовляют из прозрачных в ИК области материалов В качестве р-рителей используют обычно CCl_4, $CHCl_3$, тетрахлорэтилен, вазелиновое масло Твердые образцы часто измельчают, смешивают с порошком KBr и прессуют таблетки Для работы с агрессивными жидкостями и газами применяют спец защитные напыления (Ge, Si) на окна кювет Мешающее влияние воздуха устраняют вакуумированием прибора или продувкой его азотом В случае слабо поглощающих в-в (разрежеиные газы и др) применяют многоходовые кюветы, в к-рых длина оптич пути достигает сотен метров благодаря многократным отражениям от системы параллельных зеркал Большое распространение получил метод матричной изоляции, при к-ром исследуемый газ смешивают с аргоном, а затем смесь замораживают В результате полуширина полос поглощения резко уменьшается и спектр получается более контрастным Применение спец микроскопич техники позволяет работать с объектами очень малых размеров (доли мм) Для регистрации спектров пов-сти твердых тел применяют метод нарушенного полного внутр отражения Он основан на поглощении поверхностным слоем в ва энергии электромагн излучения выходящего из призмы полного внутр отражения, к-рая находится в оптич контакте с изучаемой пов-стью

И с широко применяют для анализа смесей и идентификации чистых в-в Количеств анализ основан на законе Бугера – Ламберта – Бера (см *Абсорбционная спектроскопия*), т е на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации в ва в пробе При этом о кол-ве в-ва судят не по отд полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн Если число компонентов невелико (4–5), то удается математически выделить их спектры даже при значит перекрывании последних Погрешиость количеств анализа, как правило, составляет доли процента Идентификация чистых в-в производится обычно с помощью информационно-поисковых систем путем автоматич сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ Характерные области поглощения ИК излучения наиб часто встречающихся функц групп хим соед приведены в табл на форзаце в конце тома

Для идентификации новых в-в (молекулы к-рых могут содержать до 100 атомов) применяют системы искусств интеллекта В этих системах на основе спектроструктурных корреляций генерируются мол структуры, затем строятся их теоретич спектры, к-рые сравниваются с эксперим данными

Исследование строения молекул и др объектов методами И с подразумевает получение сведений о параметрах мол моделей и математически сводится к решению т наз обратных спектральных задач Решение таких задач осуществляется последовательным приближением искомых параметров, рассчитанных с помощью спец теории спектральных кривых к экспериментальным Параметрами мол моделей служат массы составляющих систему атомов, длины связей, валентные и торсионные углы характеристики потенциальной пов-сти (силовые постоянные и др), дипольные моменты связей и их производные по длинам связей и др И с позволяет идентифицировать пространственные и конформационные изомеры, изучать внутри и межмолекулярные взаимод , характер хим связей, распределение зарядов в молекулах, фазовые превращения, кинетику хим р-ций, регистрировать короткоживущие (время жизни до 10^{-6} с) частицы, уточнять отдельные геом параметры, получать данные для вычисления термодинамич ф-ций и др Необходимый этап таких исследований – интерпретация спектров, т е установление формы нормальных колебаний, распределения колебат энергии по степеням свободы, выделение значимых параметров, определяющих положение полос в спектрах и их интенсивности Расчеты спектров молекул, содержащих до 100 атомов, в т ч полимеров, выполняются с помощью ЭВМ При этом необходимо знать характеристики мол моделей (силовые постоянные, электрооптич параметры и др), к-рые находят решением соответствующих обратных спектральных задач или квантовохим расчетами И в том, и в другом случае обычно удается получать данные для молекул содержащих атомы лишь первых четырех периодов периодич системы Поэтому И с как метод изучения строения молекул получил наиб распространение в орг и элементоорг химии

В отд случаях для газов в ИК области удается наблюдать вращат структуру колебат полос Это позволяет рассчитывать дипольные моменты и геом параметры молекул, уточнять силовые постоянные и т д

Лит Колебания молекул 2 изд М 1972 Эляшберг М Е, Гри бов Л А Серов В В Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ М 1980 Колебательная спектроскопия Современные воззрения и тенденции под ред. А Барнса, В Дж Ораил-Томаса, пер с англ М 1981 Смит А, Прикладная инфракрасная спектроскопия пер с англ М 1982 Вилков Л В Пейтин Ю А Физические методы исследования в химии М, 1987 The Sadtler standard spectra Infrared grating spectra v 1 79 Phil 1966–85 «Documentation of molecular spectroscopy – DMS» Infrared spectra of organic compounds, № 1 23560 of spectral cards, Weinheim 1956–72 *Л А Грибов*

ИОД (от греч ἰοδές – фиолетовый, лат Iodum) I, хим элемент VII гр периодич системы, относится к *галогенам*, ат н 53, ат м 126,9045 В природе встречается только один стабильный изотоп ^{127}I Конфигурация внеш электрониой оболочки атома $5s^25p^5$, степени окисления -1, $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$, энергия ионизации $I^0 \rightarrow I^+ \rightarrow I^{2+}$ соотв 10,45136 и 19,100 эВ, сродство к электрону $-3,08$ эВ, электроотрицательность по Полингу 2,5, атомный радиус 0,136 нм, ионный радиус (в скобках указано координац число) I^- 0,206 нм (6), I^{5+} 0,058 нм (3), 0,109 нм (6), I^{7+} 0,056 нм (4), 0,067 нм (6) Молекула двухатомна, длина связи 0,266 нм, энергия диссоциации 148,826 кДж/моль, степень диссоциации 2,8% при 727 °С и 89,5% при 1727 °С

Содержание И в земной коре $4\ 10^{-5}$% по массе (10^{14}–10^{15} т) Собственные минералы – иодаргирит AgI, лаутарит $Ca(IO_3)_2$ и др крайне редки И находится в природе в рассеянном состоянии в магматич и осадочных горных породах (10^{-4}–10^{-5}% по массе) Он легко выщелачивается из них водами и концентрируется организмами, напр водорослями, зола к рых содержит до 0,5% И Пром кол-ва И встречаются в подземных водах (0,01–0,1 $кг/м^3$ и выше) иефтяных и газовых месторождений, в селитренных отложениях (до 1%) Мировые запасы И (без СССР) в пром месторождениях 2,6 млн т

Свойства. И – черно-серые кристаллы с фиолетовым металлич блеском, легко образует фиолетовые пары, обладающие резким запахом, кристаллич решетка ромбическая, $a = 0,4792$ нм, $b = 0,7271$ нм, $c = 0,9803$ нм, пространств группа *Cmca*, $z = 4$ молекулы I_2, т пл 113,5 °С, т кип 184,35 °С, плотн твердого 4,940 $г/см^3$, жидкого 3,960 $г/см^3$ при 120 °С, $t_{крит}$ 546 °С, $p_{крит}$ 11,4 МПа, $d_{крит}$ 1,64 $г/см^3$, для твердого I_2 C_p^0 54,44 Дж/(моль К), $\Delta H_{пл}^0$ 15,67 кДж/моль (386,75 К), $\Delta H_{исп}^0$ 41,96 кДж/моль (457,5 К), S_{298}^0 116,13 Дж/(моль К), для I (газ) C_p^0 20,79 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^0$ 106,762 кДж/моль, S_{298}^0 180,67 Дж/(моль К), ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым И $\lg p$ (в мм рт ст) = $3594,03/T + 0,0004434T - 2,9759 \lg T + 21,91008$, теплопроводность твердого 0,449 Вт/(м К) при 300 К, жидкого 0,116 Вт/(м К) при 386,8 К, ρ твердого $1,3\ 10^{15}$ мкОм см (293 К), ε твердого 10,3 при 23 °С, жидкого 11,08 при 118 °С, η жидкого $2\,286\ 10^{-3}$ Па с (126 °С), газа $17,85\ 10^{-6}$ Па с (126 °С), γ $36,88\ 10^{-3}$ $Н/м^2$ (126 °С), n_D^{138} 1,98

Стандартный электродный потенциал И. в водном р-ре (I_2/I^-) + 0,535 В. И. раств. в большинстве орг. р-рителей. Р-ры в углеводородах, их галогенопроизводных, нитросоединениях и CS_2 окрашены в фиолетовый цвет, в воде и орг. р-рителях, содержащих N, S и O,– в коричневый. Р-римость (г в 1 кг) при 25 °С: в гексане 13,2, бензоле 164,0, $CHCl_3$ 49,7, CS_2 197,0, CCl_4 19,2, этаноле 271,7, диэтиловом эфире 337,3, воде 0,34. В присут. иодидов металлов р-римость И. в воде сильно увеличивается. В водных р-рах И. частично гидролизуется: $I_2 + H_2O \leftrightarrows HIO + H^+ + I^-$ (константа гидролиза $5 \cdot 10^{-13}$ при 25 °С).

По реакц. способности И. уступает F_2, Cl_2 и Br_2. Со мн. в-вами (C, N_2, O_2, S, Se) непосредственно не взаимод., с H_2, Si и мн. металлами реагирует только при повыш. т-рах. Из неметаллов И. легко взаимод. с P и As, образуя иодиды, а также с др. галогенами, давая *межгалогенные соединения*, напр. IF_5, ICl_3, IBr. Металлы из-за образования на пов-сти защитной пленки иодида энергично реагируют с И. только в присут. влаги. Ti, Ta и их сплавы, Ag и, в меньшей степени, Pb стойки к действию влажного И. В водных р-рах щелочей и карбонатов идут р-ции:

$$3I_2 + 6NaOH \rightarrow NaIO_3 + 5NaI + 3H_2O$$

$$3I_2 + 3Na_2CO_3 \rightarrow NaIO_3 + 5NaI + 3CO_2$$

И. легко выделяется в своб. состоянии из р-ров его солей даже при действии слабых окислителей, напр. солей Fe^{3+} и Cu^{2+}, а также HNO_2. Сильные окислители, напр. хлор и гипохлориты, окисляют в водных р-рах И. до иодноватой к-ты HIO_3. И. легко восстанавливается сероводородом, $Na_2S_2O_3$, N_2H_4 и др. восстановителями до I^-. С водным р-ром NH_3 образует взрывчатый иодистый азот NI_3.

Иодиды одно- и двухвалентных металлов – соли. Все оии, кроме AgI, Cu_2I_2 и Hg_2I_2, хорошо раств. в воде. Ми. иодиды раств. в полярных орг. р-рителях (спиртах, эфирах, кетонах). Иодиды металлов III, IV, V и VI гр., как и иодиды неметаллов (Si, P, As, Sb), легкоплавки и раств. даже в неполярных р-рителях. В соед. с И. большинство металлов ие проявляет своей высшей степени окислеиия. Для мн. иодидов характерно образование комплексных ионов (напр., $[Hg\,I_4]^{2-}$, $[PbI_4]^{2-}$). При растворении И. в р-рах иодистых солей образуются полииодиды MI_3, MI_5 и др. (см. *Полигалогениды*). См. также *Галогениды*.

И. образует ряд кислородсодержащих соед.– оксидов, к-т и их солей. Пентаоксид дииода I_2O_5 – бесцв. кристаллы; разлагается при 300 °С; получают обезвоживанием HIO_3. Др. оксиды И. малостойки.

Иодноватистая к-та HIO существует только в очень разб. водных р-рах. Диссоциирует как к-та ($HIO \rightleftarrows H^+ + IO^-$) и как основание ($IOH + H_2O \rightleftarrows IH_2O^+ + OH^-$). Соли HIO – гипоиодиты известны только в водных р-рах. Производные основания IOH относительно устойчивы (напр., ICN, ICNS), особенно комплексные соед. с пиридином (напр., $[I(C_5H_5N)NO_3]$). Соответствующая I^{3+} к-та HIO_2 и ее соли не получены, но известны соли I^{3+} – нитрат, перхлорат, фосфат, ацетат, сульфат.

Иодноватая к-та HIO_3 – бесцв. стекловидные кристаллы; т. пл. 110 °С; получают в водных р-рах окислением И. хлором, коиц. HNO_3 или др. сильными окислителями с послед. отгонкой воды в вакууме; материал, используемый для звукопроводов акустооптич. устройств (см. *Акустические материалы*). Соли HIO_3 – иодаты разлагаются только выше 400 °С: обладают сильными окислит. св-вами. При взаимод. с иодидами в присут. к-т иодаты выделяют элементный И. Иодат калия KIO_3 – бесцв. кристаллы; раств. в воде (8,13 г в 100 г при 20 °С); получают взаимод. И. с KOH; используют как реактив в иодатометрии.

Иодная кислота HIO_4 известна в виде дигидрата – бесцв. кристаллов; т. пл. 122 °С: выше этой т-ры разлагается с выделением O_2; слабая к-та. Образует соли: метапериодаты MIO_4, ортопериодаты M_3IO_5, параперподаты $M_3H_2IO_6$. Параперподат калия $K_3H_2IO_6$ получают окислением И. в щелочном р-ре хлором или бромом; применяют в аналит. химии как окислитель.

Известны оксифториды И.: IOF_3 (плотн. 3,95 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ −555 кДж/моль, выше 100 °С диспропорционирует на IO_2F и IF_5), IO_2F ($\Delta H^0_{обр}$ −246 кДж/моль) и IO_3F (разлагается выше 100 °С до IO_2F и O_2) – бесцв. кристаллы; $(IO_2F_3)_2$ – желтые кристаллы (т. пл. 41 °С, т. кип. 147 °С, $\Delta H^0_{обр}$ −984 кДж/моль); $FOIF_4O$ – светло-желтая жидкость, в кристаллич. состоянии бесцв. (т. пл. −33 °С, образуется в виде смеси *цис-*, *транс*-изомеров). Могут применяться как окислители и фторобразующие агенты.

Получение. И. добывают из вод нефтяных и газовых месторождений, а также маточников селитренного произ-ва. Минерализованную воду, содержащую 0,001–0,01% И. в виде иодидов, подкисляют серной или соляиой к-той до pH 2,5–3,5 и обрабатывают Cl_2 или р-ром $NaNO_2$ для выделения элементного И., к-рый затем адсорбируют активным углем или анионитом. Из вод с повыш. т-рой (> 40 °С) выделившийся И. выдувают воздухом (воздушно-десорбц. способ). Насыщ. И. уголь промывают р-ром NaOH, причем образуется р-р NaI и $NaIO_3$. Из насыщ. анионита И. извлекают смесью р-ров Na_2SO_3 и NaCl. Из полученных такими способами р-ров, содержащих 2–3% NaI, действием H_2SO_4 и окислителя (напр., хлора) выделяют элементный И.

По воздушно-десорбц. методу воздух, содержащий пары И., смешивают с SO_2. Из образовавшейся в присут. влаги смеси HI (ок. 10%) и H_2SO_4 выделяют элементный И. действием хлора. Получаемый из подземных вод И., загрязненный орг. в-вами, очищают сублимацией или плавлеиием под слоем H_2SO_4.

Маточники селитренного произ-ва, содержащие И. в виде $NaIO_3$, для выделения элементного И. обрабатывают SO_2. В очень небольших кол-вах И. получали из морских водорослей, для чего их сжигали, золу выщелачивали водой и из полученного р-ра выделяли И. под действием окислителей.

Определение. Для качеств. обнаружения I^- р-р подкисляют серной к-той, выделяют элемеитный И. действием $NaNO_2$ и добавляют крахмал (синее окрашивание) либо экстрагируют орг. р-рителем, напр. $CHCl_3$ или CCl_4. В присут. I_2 орг. слой окрашивается в розово-фиолетовый цвет. Своб. И. определяют количественно титрованием тиосульфатом Na. В отсутствие др. галогенид-ионов I^- определяют аргентометрически (титрованием $AgNO_3$). В присут. Cl^- или Br^- сначала окисляют I^- до I_2 нитритом Na или др. окислителем, затем экстрагируют И. орг. р-рителем и титруют экстракт тиосульфатом Na. По др. способу I^- окисляют, напр. NaClO, до IO_3^-, добавляют KI и H_2SO_4 и титруют выделившийся I_2 тиосульфатом Na.

Применение. И. используют для получения неорг. и орг. иодсодержащих соед., как акцептор водорода при дегидрироваиии предельных углеводородов, катализатор в орг. синтезе, антисептик и антитиреоидное ср-во в медицине. Применяют для иодидного рафинирования металлов (напр., Ti, Zr, Hf), как реагент в иодометрии. Искусств. радиоактивные изотопы ^{125}I ($T_{1/2}$ 60,2 сут), ^{131}I ($T_{1/2}$ 8,05 сут), ^{132}I ($T_{1/2}$ 2,26 ч) используют в медицине для диагностики заболеваний и лечения щитовидной железы.

Мировое произ-во И. ок. 15 тыс. т/год (1981).

И. ядовит, его пары раздражают слизистые оболочки; ПДК в воздухе 1 мг/м^3. При частом воздействии И. на кожу возможны дерматиты. Попавший на кожу И. смывают р-ром $Na_2S_2O_3$ или Na_2CO_3.

И. открыт Б. Куртуа в 1811.

Лит.: Ролстен Р Ф, Йодидные металлы и йодиды металлов, пер. с англ., М., 1968; Позин М Е, Технология минеральных солей, т. 1, 4 изд., Л., 1974, гл. VIII; Ксензенко В И, Стасиневич Д. С., Химия и технология брома, иода и их соединений, М., 1979; Downs A. J., Adams C. J., The chemistry of chlorine, bromine, iodine and astatine, Oxf., 1975.

В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич.

ИОДБЕНЗО́Л (фенилиодид) C_6H_5I, мол. м. 204,02; бесцв. жидкость с эфирным запахом; т. пл. −31,3 °С, т. кип. 188,4 °С; плотн. 1,8307 г см^3 (20 °С), 1,861 г/см^3 (0 °С); n_D^{20} 1,6204; давление пара (в кПа): 1,06 (63 °С), 2,66 (79,6 °С), 4,60 (98 °С); γ $38{,}3 \cdot 10^{-3}$ Н/м (25 °С); μ $5{,}7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (в парах), $4{,}6 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (в бензольном р-ре); C_p^0 112,3 Дж/(моль·К) (−47 °С): $\Delta H^0_{пл}$ 9,76 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 40 кДж/моль. Р-ри-

мость в воде 0,34 г/л (30 °С); хорошо раств. в орг. р-рителях. Образует азеотропные смеси с фенолом (53% И., т. кип. 177,7 °С), *п*-крезолом (88% И., т. кип 187,9 °С), этиленгликолем (76% И., 170,2 °С) и др.

Электроф. замещение в И. происходит с образованием преим. *пара-* и *орто*-производных. При действии на И. жидкого Cl_2 на солнечном свету образуются производные от *п*-хлориодбензола до пентахлориодбензола. Нагревание с I_2 в ледяной уксусной к-те при одновременной обработке SO_2 и дымящей HNO_3 или $NaNO_2$ и дымящей H_2SO_4 при 200 °С приводит к *п*-дииодбензолу. При нитровании HNO_3 образуются *п-* и *о*-нитроиодбензолы (59 и 41% соотв.), при взаимод. с хлорсульфоновой к-той при 0 °С – *п,п'*-дииоддифенилсульфон, с H_2SO_4 – *п*-иодбензолсульфокислота. И.– арилирующий агент; реагирует с KNH_2 в жидком NH_3 с образованием анилина, дифенил- и трифениламинов; с водяным паром в присут активированной H_2SiO_3 (380 °С) образует фенол, с KCN – бензонитрил. Легко окисляется H_2O_2 или надсерной к-той до иодозобензола C_6H_5IO, озоном или орг. пероксидами – до иодилбензола $C_6H_5IO_2$. При действии хлора в безводной среде образуется $C_6H_5ICl_2$. Восстанавливается электролитически в спиртовом р-ре NaOH при 70 °С в бензол.

И. получают иодированием бензола в присут. окислителей, необходимых для связывания HI, напр. в среде ледяной уксусной к-ты в присут. HNO_3 и H_2SO_4 выход И. 80%. Известны иодирование бензола в среде CCl_4 системой I_2–C_6H_5I–$(OCOCF_3)_2$ при 20 °С (выход И. 72%), иодом в присут. $SbCl_5$ или тетрафторбората нитрония, а также через таллийорг. соед. (выход 96%):

$$PhH \xrightarrow{Tl(OCOCF_3)_3} PhTl(OCOCF_3)_2 \xrightarrow{KI} PhI$$

Чистый И. получают диазотированием анилина с послед. разложением образовавшегося фенилдиазонийхлорида в присут. KI.

И. обладает местным раздражающим действием.

Лит Меркушев Е Б , «Успехи химии», 1984, т 53, в 4, с 583–94

Г В Моцарев

ИОДИ́ДЫ, см. *Галогениды.*

ИОДИ́СТЫЙ ВОДОРО́Д HI, бесцв. удушливый газ, сильно дымящий на воздухе Длина связи 0,1609 нм, энергия диссоциации 294,66 кДж/моль; μ $0{,}448 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Т. пл. −50,8 °С, т. кип. −35,36 °С; плотн. жидкого HI 2,86 г/см^3 (−50,8 °С), $t_{крит}$ 150,7 °С, $p_{крит}$ 8,31 МПа; C_p^0 29,16 Дж/(моль·К), $\Delta H_{пл}^0$ 2,86 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 19,77 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ 26,36 кДж/моль; S_{298}^0 206,48 Дж/(моль·К); давление пара (в МПа) 0.402 (0 °С), 3,817 (100 °С). Р-римость в воде (г в 100 г при 1013 гПа): 234 (10 °С), 132,5 (127 °С); d_4^{20} водных р-ров HI: 1,1649 (20% по массе HI), 1,4029 (40%), 1,5600 (50%), 1,7700 (60%). т кип. азеотропной смеси с водой (56% по массе HI) 127 С

И. в. термически нестабилен, при повыш. т-рах диссоциирует на иод и водород, р-ция обратима. Степень диссоциации 22,9% при 227 С и 30,1% при 727 °С. Разлагается под действием света с длиной волны менее 400 нм. Сильный восстановитель.

Р-р И. в. в воде (иодистоводородная к-та) – бесцв. жидкость с резким запахом, сильная к-та, $pK_a \sim -11$; на воздухе и особенно при действии света медленно окисляется с выделением I_2. К-та, поступающая в торговлю, содержит ок. 47% HI (плотн 1,5 г/см^3) При попадании на кожу вызывает зуд и воспаление.

И. в. в пром-сти получают взаимод. паров I_2 с H_2 в присут. платинированного асбеста при 500 °С, в лаборатории – гидролизом PI_3. Применяют И в как восстановитель в орг. синтезе, для приготовления иодидов Диссоциация HI используется в водородной энергетике для получения H_2 в одном из термохим. циклов разложения воды.

В И Ксензенко Д С Стасиневич

ИО́ДНОЕ ЧИСЛО́, масса иода (в г), присоединяющегося к 100 г орг. в-ва Характеризует степень ненасыщенности орг. соединений. Для определения И. ч. к р-ру анализируемого в-ва в $CHCl_3$, CCl_4 или ледяной CH_3COOH приливают р-р Br_2, IBr или ICl; после завершения р-ции прибавляют избыток KI и титруют р-ром $Na_2S_2O_3$ иод, выделившийся при взаимод. KI с непрореагировавшим Br_2 или др. реагентами. И. ч. рассчитывают по ф-ле:

$$\text{И. ч.} = \frac{1{,}26(V_2 - V_1)}{a},$$

где V_2 и V_1 – объемы (в мл) 0,1 М р-ра $Na_2S_2O_3$, пошедшие на титрование соотв в холостом опыте и в опыте с использованием Br_2 или др. реагентов, *а* – масса навески в-ва (в г). И. ч. для растит. масел 100–200, для твердых жиров 35–85, для жидких жиров 150–200, для ненасыщ. к-т 100–400.

Лит Черонис Н Д , Ма Т С , Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа, пер с англ , М , 1973, с 342

С И Обтемпераиская

ИО́ДНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в качестве микроэлемента I. Последний регулирует работу ферментных систем растит. организмов, повышает устойчивость их к болезням. Обеспечение I растений (среднее содержание ок. $2 \cdot 10^{-5}$% на сухое в-во) зависит от его наличия в почве. Наиб. содержанием I отличаются дерново-подзолистые суглинки (~ 1,93 мкг/кг), а также торфяные, черноземные, каштановые и почвы тундры, наименьшим – дерново-подзолистые супесчаники (~ 0,86 мкг/кг), а также солонцовые и сероземные почвы. Среди с.-х. культур наиб. богаты I томаты (200 мкг/кг сухого в-ва), наименее – гречиха (30 мкг/кг).

Источники, или концентраторы, I: иодид калия KI (76,49% I); удобрения, получаемые из морских водорослей и нефтяных вод (30–50 мг/л); др. удобрения (см. табл.).

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В РАЗЛИЧНЫХ УДОБРЕНИЯХ

Удобрение	Содержание I в сухом в-ве, мг/кг	Удобрение	Содержание I в сухом в-ве, мг/кг
Аммиачная селитра	0	Каинит	0 0,9
Сульфат аммония	0–0,35	Лангбейнит	0 0,023
Цианамид кальция	0,01–0,04	Карналлит	0 5
Суперфосфат . ..	0–40,2	Навоз	0,04–1
Томасшлак .	0 0,36	Торф	1,2 31,7
Ренания-фосфат	0,04 0,87	Торфяная зола	0 8 9,7
Фосфориты	0,15–280	Древесная зола	0,062–0,086
Хлорид калия	Следы–0,03	Известняк	0,0–20,37
Сульфат калия	Следы 0,025	Доломит	0,014 0,42
Сильвинит	0–0,133	Гуано	26,4

Некорневая подкормка растений, предпосевная обработка семян или их припудривание соотв. р-рами и порошком KI дают прибавку урожая зерновых культур на 30–34%, овощных на 11–19%, корнеплодов сахарной свеклы на 14 24%. Применение И. у. позволяет обеспечить необходимое ежесуточное содержание I в растит пище человека (100–200 мкг) и с.-х. животных (0,07–1,2 мкг/кг сухого в-ва корма).

Лит Каталымов М В, Микроэлементы и микроудобрения, М Л, 1965, Унанянц Т П , Словарь-справочник по удобрениям, М , 1972, Анспок П И , Микроудобрения, Л , 1978, Ксензенко В И , Стасиневич Д С , Химия и технология брома, иода и их соединений, М , 1979

М С Бурова

ИОДОЗОБЕНЗО́Л (иодозилбензол) C_6H_5IO, мол. м. 220,02, бесцв. кристаллы; взрывает при 210 °С, р-римость в воде 0,81 г/л (15 °С), плохо раств в диэтиловом эфире, бензоле, ацетоне, хлороформе, хорошо – в этаноле. При перегонке с водяным паром или при длит. хранении происходит диспропорционирование с образованием смеси иодбензола и иодилбензола (C_6H_5I и $C_6H_5IO_2$). И – основание, дает соли при взаимод. с разб. к-тами При окислении хлорноватистой или надсериой к-тами превращ в иодилбензол И образуется при окислении иодбензола и при действии водного р-ра NaOH на дихлориодбензол. Токсичен.

Г В Моцарев

ИОДОМЕ́ТРИЯ (от *иод* и греч metréō – измеряю), титриметрич. метод определения окислителей и восстановителей, основанный на р-ции: $I_3^- + 2e \rightleftarrows 3I^-$ (стандартный электт-

родный потенциал + 0,5355 В). Ион I_3^- образуется при растворении I_2 в воде в присут. KI. Восстановители определяют прямым титрованием р-ром I_2 в присут. избытка KI (этот метод часто наз. иодиметрией), окислители – косвенным методом по кол-ву иода, образовавшегося при их взаимод. с KI. И. называют также метод установления концентрации ионов H^+ по кол-ву иода, выделившегося в р-ции: $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftarrows 3I_2 + 3H_2O$. Иод оттитровывают, как правило, р-ром $Na_2S_2O_3$.

Конечную точку титрования обнаруживают визуально по появлению или исчезновению окраски иода (иногда в слое орг. р-рителя), с помощью индикаторов, а также потенциометрически, амперометрически или др. методами. В качестве индикаторов используют обычно крахмал, реже – кумарин, производные α-пирона и др.

Осн. источники погрешностей в И.– летучесть иода, окисление ионов I^- кислородом воздуха с образованием I_2, разложение $Na_2S_2O_3$ в сильнокислой среде, нарушение стехиометрии р-ции I_3^- с $Na_2S_2O_3$ в щелочной среде.

Прямая И. применяется для определения As(III), Sn(II), Sb(III), сульфидов, сульфитов, тиосульфатов, аскорбиновой к-ты и др., косвенная – для определения Cu(II), O_2, H_2O_2, Br_2, броматов, иодатов, гипохлоритов и др. И. лежит в основе метода определения воды с помощью *Фишера реактива*, т.е. по р-ции I_2 с SO_2 в смеси пиридина и метанола.

Лит.: Скуг Д., Уэст Д., Основы аналитической химии, пер. с англ., т. 1, М., 1979, с. 395–409.

Г. В. Прохорова.

ИОНИЗА́ЦИИ ПОТЕНЦИА́Л, см. *Потенциал ионизации.*

ИОНИЗИ́РУЮЩИЕ ИЗЛУЧЕ́НИЯ, потоки фотонов или частиц, взаимод. к-рых со средой приводит к ионизации ее атомов или молекул. Различают фотонное (электромагнитное) и корпускулярное И.и. К фотонному И.и. относят вакуумное УФ и характеристическое рентгеновское излучения, а также излучения, возникающие при радиоактивном распаде и др. ядерных р-циях (гл. обр. γ-излучение) и при торможении заряженных частиц в электрич. или магн. поле – тормозное рентгеновское излучение, *синхротронное излучение*. К корпускулярному И.и. относят потоки α- и β-частиц, ускоренных ионов и электронов, нейтронов, осколков деления тяжелых ядер и др. Заряженные частицы ионизируют атомы или молекулы среды непосредственно при столкновении с ними (первичная ионизация). Если выбиваемые при этом электроны обладают достаточной кинетич. энергией, они также могут ионизировать атомы или молекулы среды при столкновениях (вторичная ионизация); такие электроны наз. δ-электронами. Фотонное излучение может ионизировать среду как непосредственно (прямая ионизация), так и через генерированные в среде электроны (косвенная ионизация); вклад каждого из этих путей ионизации определяется энергией квантов и атомным составом среды. Потоки нейтронов ионизируют среду лишь косвенно, преим. ядрами отдачи.

Пространственно-временное распределение заряженных частиц или квантов, составляющих И.и., наз. его полем. Осн. характеристики И.и.: поток И.и. $\Phi_n = dN/dt$, где dN – число частиц, падающих на данную пов-сть за интервал времени dt; плотность потока $\varphi_n = d\Phi_n/dS$, где $d\Phi_n$ – поток, приходящийся на площадь поперечного сечения dS поглощающего объема; поток энергии $\Phi = dE\,dt$, где dE – суммарная энергия излучения (за исключением энергии массы покоя); энергетический спектр И.и. – распределение составляющих его частиц и фотонов по энергиям. Кол-во энергии, переданной И.и. единице массы среды, наз. поглощенной дозой излучения (см. *Доза*).

Все виды И.и. характеризуются т. наз. линейной передачей энергии (ЛПЭ) – энергией, переданной среде ионизирующей частицей в заданной окрестности ее траектории на единицу длины. ЛПЭ может принимать значения от 0,2 (высокоэнергетич. фотоны и электроны) до 10^4 эВ/нм (осколки деления тяжелых ядер).

Взаимодействие излучения со средой. При прохождении И.и. в среде возможны упругое рассеяние частиц, составляющих излучение, и неупругие процессы. При упругом рассеянии кинетич. энергия относит. движения частиц остается постоянной, но меняется направление их движения, т.е. поток И.и. рассеивается; при неупругих процессах кинетич. энергия И.и. расходуется на ионизацию и возбуждение частиц среды. Для потока электронов характерны упругое рассеяние на ядрах атомов среды и неупругие процессы – ионизация и возбуждение атомов и молекул при взаимод. с их электронными оболочками (ионизационные потери) и генерация тормозного излучения при взаимод. с атомными ядрами (радиационные потери). Если энергия электронов не превышает 10 МэВ, во всех средах преобладают ионизац. потери. Для потока ускоренных ионов ионизац. потери доминируют при всех энергиях. Энергия, передаваемая заряженной частицей данному в-ву на единице длины ее пути, наз. тормозной способностью в-ва $s_m = dE/dl$ (dE – энергия, теряемая частицей при прохождении элементарного пути dl). Значение s_m снижается с увеличением энергии заряженных частиц и растет с повышением ат. номера элемента, из к-рого состоит в-во среды. Глубина проникновения заряженных частиц в в-во характеризуется пробегом R; в воде для ионов He^{2+} с энергией 5,3 МэВ R составляет 39 мкм, для электронов с энергией 5 МэВ – 2,5 см.

Для фотонного И.и. имеют место упругое рассеяние (классич. рассеяние) и неупругие процессы, основные из к-рых – фотоэффект, эффект Комптона и образование пар электрон – позитрон. При фотоэффекте фотон поглощается атомом среды с испусканием электрона, причем энергия фотона за вычетом энергии связи электрона в атоме передается освобожденному электрону. Вероятность фотоэффекта с K-оболочки атома пропорциональна Z^5 (Z – ат. номер элемента) и быстро убывает с ростом энергии фотона (кривая 1 на рис. 1). В случае эффекта Комптона происходит рассеяние фотона на одном из атомных электронов; при этом уменьшается энергия фотона, изменяется направление его движения и происходит ионизация атомов среды. Вероятность комптоновского рассеяния пропорциональна Z и зависит от энергии фотонов (кривые 2 и 3 на рис. 1). При энергии фотона выше 1,022 МэВ вблизи ядра становится возможным образование пар электрон – позитрон. Вероятность этого процесса пропорциональна Z^2 и увеличивается с ростом энергии фотона (кривая 4 на рис. 1). При энергии фотона до 0,1 МэВ преобладает классич. рассеяние и фотоэффект, при энергии от 0,1 до 10 МэВ – эффект Комптона, при энергии выше 20 МэВ – образование пар.

Ослабление фотонного И.и. слоем в-ва происходит по экспоненц. закону и характеризуется линейным коэф. ослабления μ, к-рый показывает, на какой толщине слоя в-ва интенсивность падающего пучка ослабляется в e раз. Обычно измеряют ослабление потока излучения и вводят массовый коэф. ослабления μ/ρ (ρ – плотность в-ва): $\Phi_n = \Phi_n^0 e^{-(\mu/\rho)\cdot\rho x}$, где x – толщина слоя в-ва, Φ_n^0 и Φ_n – падающий и прошедший потоки соответственно. При прохождении потока фотонов через среду часть их рассеивается, часть поглощается, поэтому различают массовые коэф. ослабления и поглощения; второй коэф. численно меньше первого. Каждый вид взаимод. излучения со средой характеризуется своими массовыми коэф., зависящими от энергии фотонов и ат. номера элемента, из к-рого состоит в-во среды.

Нейтронное излучение взаимод. только с атомными ядрами среды. По энергии нейтроны (в сравнении со средней энергией теплового движения kT, где k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра) подразделяют на холодные ($E < kT$), тепловые ($E \sim kT$), медленные ($kT < E < 10^3$ эВ), промежуточные ($10^3 < E < 5\cdot10^5$ эВ) и быстрые ($E > 5\cdot10^5$ эВ). Нейтроны в в-ве испытывают упругое и неупругое рассеяние. При достаточной энергии нейтроны могут выбивать частично ионизир. атомы из среды (т. наз. ядра отдачи). При захвате нейтронов атомными ядрами могут происходить *ядерные реакции*, последствием к-рых является испускание γ-квантов, α- и β-частиц, осколков деления ядра и др. Ослабление потока нейтронов происходит по экспоненциальному закону $\Phi_n = \Phi_n^0 e^{-N\sigma x}$, где N – число атомов дан-

ного вида в единице объема, σ – т. наз. сечение захвата. Значение σ убывает обратно пропорциональио скорости иейтронов, но на этой зависимости имеются максимумы (резонансные области захвата), в к-рых сечение характеристично для каждого нуклида и может принимать значения от $2 \cdot 10^{-33}$ м^2 для ^{15}N до $3{,}6 \cdot 10^{-22}$ м^2 для ^{135}Xe.

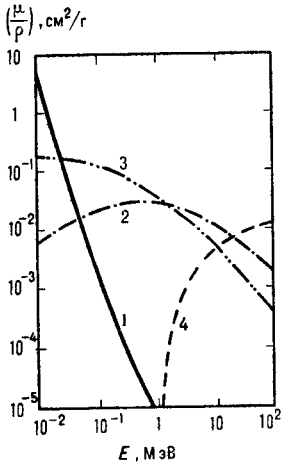


Рис. 1. Зависимость массового коэффициента ослабления μ/ρ γ-излучения в воде от энергии квантов: 1 – фотоэффект; 2 и 3 – ионизационная и рассеивательная составляющие эффекта Комптона соответственно; 4 – эффект рождения пары электрон-позитрон.

Глубину проникновеиия фотонного и иейтронного И.и. в среду характеризуют слоем половинного ослабления $\Delta_{1/2}$, умеиьшающим поток излучения вдвое. В случае воды $\Delta_{1/2} = 9$ см для направленного потока γ-излучения ^{60}Co с энергией 1,25 МэВ и $\Delta_{1/2} = 8$ см для направленного потока нейтронов со средней энергией 6 МэВ.

Акт взаимод. любого И.и. с частицами среды продолжается не более 10^{-15} с. За это время возможна перестройка электронной подсистемы молекул среды (ядериая подсистема остается неизменной). В среде появляются продукты взаимод.: однозарядные ионы в основном и возбужденном состояниях, электроны разл. энергий, двухзарядные иоиы, синглетные и триплетные возбужденные состояния, т. наз. сверхвозбужденные состояния (СВС), имеющие энергию выше первого потенциала ионизации I_1 частиц среды. В газовой фазе кол-во возбуждениых состояний превышает кол-во образовавшихся ионов, в конденсир. фазе – наоборот. Ионизация и возбуждение частиц среды могут происходить с любого электронного энергетич. уровня, но процесс тем вероятнее, чем меньше энергия связи электрона в атомах и молекулах среды. Эффективность взаимод. И.и. со средой характеризуют средней энергией ионообразования W – энергией, расходуемой иа образование одной пары ионов, причем W превышает I_1 в 1,5–2,5 раза.

Осн. доля энергии И.и. передается вторичными δ-электроиами. Мгновенное распределеиие первичных и вторичных электронов по энергиям в среде – т. наз. спектр деградации излучения – позволяет рассчитать все процессы взаимод. по их сечениям в системе и найти состав и вероятность образования разл. ионизированных и возбужденных состояний. В случае взаимод. И.и. с многокомпонентной системой (напр., р-ром) распределение энергии излучения между компоиеитами происходит пропорционально электронной доле ε этих компонентов – отношению числа электроиов, принадлежащих данному компоиенту, к общему числу всех электронов системы в едиинце массы (или объема). Переданная в-ву энергия И.и. распределяется неравномерио вдоль траектории иоиизирующих частиц, поэтому пространств. распределение продуктов взаимод. также неоднородно. Степень неоднородности тем выше, чем больше ЛПЭ излучения. Это приводит к неодинаковым конечным эффектам при взаимод. со средой И.и. с различным ЛПЭ (см. *Радиационно-химические реакции*).

Источники И.и. различаются видом и энергетич. спектром излучеиия, коиструкцией, геометрией расположеиия облучающих элементов, мощностью поглощениой дозы и ее распределением в облучаемом объекте. Выделяют след. группы: изотопные источиики, ядерные реакторы, ускорители заряженных частиц, рентгеновские установки.

Среди изотопиых источников наиб. распространены гамма-установки с долгоживущими радионуклидами

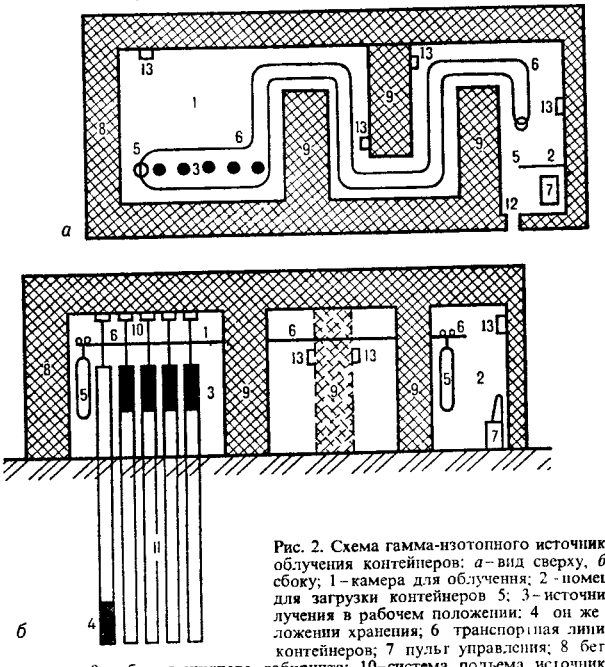


Рис. 2. Схема гамма-изотопного источника для облучения контейнеров: *а* – вид сверху, *б* – вид сбоку; 1 – камера для облучения; 2 – помещение для загрузки контейнеров 5; 3 – источник излучения в рабочем положении; 4 он же в положении хранения; 6 транспортная линия для контейнеров; 7 пульт управления; 8 бетонная защита; 9 – зубцы защитного лабиринта; 10 – система подъема источников из хранилища 11; 12 – пультовая; 13 – система дозиметрич. контроля.

^{60}Co и ^{137}Cs. На рис. 2 представлена схема гамма-установки для облучения объектов большого размера. В рабочей камере 1 расположены излучающие элементы, к-рые могут находиться в рабочем положении 3 или в хранилище 4 (при таком положении помещение 1 доступно для людей). Объекты для облучения погружаются в контейнеры 5 и по транспортной линии 6 доставляются дистанционно к облучателю 3. Все помещения находятся под дозиметрич. контролем 13. И.и. ядерных реакторов состоит из γ-излучения, быстрых и тепловых нейтронов, осколков деления.

Ускорители заряженных частиц – устройства, ускоряющие электроны или ионы в электрич. поле (магн. поле м. б. использовано для управления потоком заряженных частиц). Различают два осн. конструкциониых типа ускорителей: линейные, в к-рых заряженные частицы движутся прямолинейно, и циклические, в к-рых движение идет по круговой траектории. По типу ускоряющего электрич. поля ускорители делят на высоковольтные, в к-рых направление электрич. поля во время ускорения ие меняется, и резонансные, в к-рых непрерывное ускорение достигается за счет того, что заряженная частица находится в ускоряющей фазе переменного высокочастотного электрич. поля. В циклич. ускорителях (циклотрон, синхротрон, синхрофазотрон и др.) требуемая энергия достигается при многократном прохождении ускоряемой частицы по окружности аппарата, в линейных (линейный индукц. ускоритель, линейный резонансный ускоритель и др.) – за счет приложения высокочастотного электрич. поля к линейной периодич. системе электродов. Осн. элементы ускорителя – высоковольтный генератор, источник заряженных частиц (ионный источник) и система, в к-рой производится ускорение. В резонансных ускорителях процесс накопления частицей энергии происходит за определенное время, зависящее от требуемой энергии и типа ускоряемых частиц, поэтому они работают в импульсном режиме. Нек-рые типы высоковольтных ускорителей (напр., каскадный ускоритель) могут использовать-

ся в режиме постоянного потока ускоренных частиц. Большинство типов ускорителей применяют для ускорения как электронов, так и позитронов, протонов, дейтронов, He^{2+} и положит. ионов более тяжелых элементов.

Резонансные ускорители больших энергий (до десятков ГэВ) применяют в ядерной физике; линейные ускорители с энергией до десятков МэВ в радиационно-хим. исследованиях (см. *Импульсный радиолиз*); высоковольтные электронные ускорители – в прикладных целях (используют как ускорители на энергии 0,1–0,5 МэВ с мощностью в десятки кВт, так и ускорители на энергии в неск. МэВ с мощностью до 100 и выше кВт).

Перечисленные выше ускорители – аппараты с выведенным пучком заряженных частиц. Но в самом аппарате за счет заряженных частиц можно получить нейтроны или рентгеновское излучение. Нейтроны получают в нейтронных генераторах при бомбардировке ускоренными протонами или дейтронами мишеней из соед., содержащих D, T или др. нуклиды; получаемый поток может превышать 10^{11} нейтрон/с (см. *Нейтронные источники*). Генераторы нейтронов наряду с ядерными реакторами используют в *активационном анализе, нейтронографии.*

Рентгеновское излучение генерируют в рентгеновских трубках, в к-рых ускоренные электроны тормозятся в толстой мишени из тяжелого элемента (антикатод); при этом радиац. потери значительны. Рентгеновские трубки выпускают для получения излучений с энергиями от десятков до сотен кэВ; они могут работать в непрерывном или в импульсном режиме.

Разл. установки создают в облучаемой среде мощность поглощенной дозы от долей Вт/г до $2 \cdot 10^5$ Вт/ч в стационарном режиме и 10^8 Вт/ч в импульсном. Ввиду сильного биол. действия И.и. все источники снабжены защитой из сильно поглощающих материалов (бетон, чугун, свинец); толщина защиты определяется нормами радиац. безопасности (подробнее см. в ст. *Радиационная защита*).

И.и. создают в облучаемых объектах различные хим., физ. и биол. эффекты. В больших дозах И.и. угнетает жизнедеятельность растений, микроорганизмов и животных. Этот эффект лежит в основе радиац. стерилизации мед. препаратов и инструментов, консервации пищ. продуктов. В малых дозах И.и. служит мутагенным и активирующим фактором и используется для селекции растений, микроорганизмов (напр., при получении антибиотиков), для предпосевной обработки семян. В медицине И.и. находят применение как диагностич. средство и для лучевой терапии опухолей. Использование И.и. в пром-сти – основа радиац. технологии, частью к-рой является *радиационно-химическая технология.*

Прир. источники И.и. – естественно распределенные в породах Земли долгоживущие *радионуклиды*, космич. излучение, высокоэнергетич. компонента солнечного излучения, радиац. пояса Земли. И.и. считается одним из прир. факторов, повлиявших на развитие жизни на Земле; оно способствовало образованию угля, нефти и ряда др. полезных ископаемых. Солнечное и космич. излучения определяют хим. состав верх. слоев планетных атмосфер.

Лит. ГОСТ 15484 81 Излучения ионизирующие и их измерения; Пикаев А. К., Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы, М., 1985.

Л. Т. Бугаенко.

ИОНИТЫ (ионообменники, ионообменные сорбенты), полимерные в-ва и материалы, содержащие ионогенные и (или) комплексообразующие группы, способные к обмену ионов при контакте с р-рами электролитов. Большинство И. – твердые нерастворимые *полиэлектролиты* аморфной или кристаллич. структуры. Ионогенные группы закреплены на мол. каркасе (матрице) и диссоциируют, давая полиионы (фиксир. ионы) и подвижные противоионы, компенсирующие заряды полиионов. Напр. (для одной ионогенной группы):

$$П{-}SO_3H \rightleftarrows П{-}SO_3^- + H^+;$$

$$П{-}CH_2NR_3OH \rightleftarrows П{-}CH_2\overset{+}{N}R_3 + \overset{-}{O}H^-$$

(П-каркас)

По знаку противоиона различают соотв. катиониты (поликислоты), аниониты (полиоснования) и полиамфолиты (амфотерные И., способные осуществлять как катионный, так анионный обмен), по степени диссоциации ионогенных групп – слабо-, средне- и сильнокислотные (соотв. основные) катиониты (аниониты).

При ионном обмене противоионы стехиометрически обмениваются на ионы электролита того же знака. Однако обменный процесс может сопровождаться побочными р-циями и адсорбцией молекул электролита (без расщепления на ионы).

По хим. природе матрицы И. делят на орг., неорг. и минерально-орг., по происхождению – на природные и синтетические. Самый многочисл. класс – орг. И., из к-рых наиб. практич. применение получили синтетич. И. благодаря сочетанию высоких эксплуатационно-техн. характеристик с разнообразием способов получения и физ.-хим. св-в (см. *Ионообменные смолы*). К орг. И. относятся также химически активированные угли, древесина, торф, целлюлоза.

Неорг. И. имеют матрицу, состоящую из атомов элемента, связанных оксидными, фосфатными, цианидными фрагментами. Из неорг. И. наиб. значение имеют *алюмосиликаты* (пермутиты, мол. сита), в кристаллич. решетке к-рых имеются сравнительно большие пустоты. Чаще всего такие И. применяют для необратимого поглощения ионов; их недостаток – низкая устойчивость в кислой среде. Высокой селективностью обладают И. на основе гидратир. оксидов или гидроксидов нек-рых элементов IV–VI гр. периодич. системы, напр. $SnO_2 \cdot nH_2O$ селективно сорбирует ионы Li^+ и F^-, $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ – ионы Na^+. Фосфат Zr обладает св-вом селективно сорбировать ионы Pb^{2+}, Sr^{2+}, Cs^+, Ba^{2+}; его применяют для удаления ^{90}Sr и ^{137}Cs из радиоактивных вод.

Минеральио-орг. И. состоят из орг. И. на минер. носителе или из неорг. И., диспергированного в полимерном связующем. Сочетают полезные св-ва обоих видов И.

Выпускают И. в виде гранул, порошков, волокон, нитей, нетканых ионообменных материалов, тканей, *мембран ионообменных*, р-ров ионообменных полимеров (водорастворимые И.) и др.

Характеризуют И. спец. параметрами, количественно описывающими способность к обмену и селективность при обмене в многокомпонентном р-ре. Важнейшей количеств. характеристикой И. является обменная емкость – суммарное кол-во противоионов, приходящихся на единицу массы или объема И., в мг-экв/г(мл) или ммоль/г(мл). В зависимости от условий определения различают статич. и динамич. емкость. Коэф. распределения P характеризует способность И. концентрировать извлекаемый компонент A; P – отношение концентрации этого компонента в И. ($\bar{c}_A$) к его равновесному содержанию в р-ре (c_A): $P = \bar{c}_A/c_A$. Для характеристики сродства (избирательности) И. к определенному иону или компоненту р-ра используют предельный коэф. распределения P_∞ при $c_A \to 0$. См. также *Ионный обмен*. Избирательность зависит от структуры И., хим. строения ионогенных групп и от того, в какой форме извлекаемый ион находится в р-ре (напр., от степени его гидратации, размера, степени сольватации ионогенными и функц. группами). Макс. сольватация сорбируемого иона в фазе И. обеспечивает высокое сродство И. к этому иону. При сорбции крупных и сильно гидратир. ионов избирательность может определяться кол-вом и размером пор И., к-рые для синтетич. орг. И. зависят от типа и кол-ва сшивающего агента и инертного р-рителя, использованных при синтезе (см., напр., *Макропористые ионообменные смолы*).

Устойчивость И. к мех., термич. и радиац. воздействиям определяют как потерю основных физ.-хим. св-в (в % или долях) по отношению к исходным, осмотич. стабильность – по кол-ву (в %) нерастрескавшихся гранул И. после многократного воздействия на них циклов кислота – вода щелочь (т. е. перехода из H^+-формы в форму M^+).

Применяют И. для *водоподготовки*, выделения и концентрирования ценных и рассеянных элементов в гидро-

металлургии, а также в-в из многокомпонентного орг. и биоорг. сырья, для очистки сточных вод и газовых выбросов от токсичных в-в, в произ-ве особо чистых в-в, для аналитич. и препаративных разделений биологически активных в-в, белков, вирусов, ДНК и РНК, в качестве носителей для гетерог. катализаторов хим. процессов. Тромборезистентные И. (гемосорбенты) используют для очистки крови, лимфы, ликвора от токсичных в-в.

Лит. Гельферих Ф., Иониты, пер. с нем., М., 1962, Энциклопедия полимеров, М., т. 1–3, 1972–77, Иониты в цветной металлургии, М., 1975; Иониты в химической технологии, Л., 1982; Аширов А. А., Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов, Л., 1983. См. также лит. при ст. *Ионообменные смолы*.

Ю. А. Лейкин

ИО́Н-МОЛЕКУЛЯ́РНЫЕ КО́МПЛЕКСЫ, ассоциаты, состоящие из иона и присоединенных к нему одной или неск. нейтральных молекул. Существуют в виде индивидуальных частиц в газовой фазе (в низкотемпературной плазме). Примеры: $M(H_2O)_n^+$, наз. также кластерными ионами (M – Li, Na, K, Rb, Cs, Ag и др., $n = 1$–6), $Hal(H_2O)_n^-$ (Hal – F, Cl, Br, I, $n = 1$–5), $SO_3^- \cdot SO_2$, $O_2^+ \cdot O_2$, $O_2^+ \cdot N_2$, $NO^+ \cdot CO$, $CH_3^+ \cdot H_2$, многочисл. продукты присоединения протона к разл. молекулам. Ассоциаты из ионов и молекул часто встречаются в р-рах и кристаллич. фазах, но в них они находятся в связанном состоянии и наз. гидратными или сольватными комплексами, фрагментами координац. соед. и др. (см. *Аквакомплексы, Аммины, Гидратация, Координационные соединения, Сольватация*).

И.-м. к. образуются в газе при тройных соударениях иона A^+ или A^-, молекулы B и частицы C, уносящей выделяющуюся при образовании И.-м. к. энергию: $A^+ + B + C \rightarrow AB^+ + C$. Исследуют И.-м. к. в осн. методами масс-спектрометрии. Для многих И.-м. к. определены параметры – ΔH^0, ΔS^0, ΔG^0 образования из ионов и нейтральных молекул; константы скорости образования; константы скорости обменных ион-молекулярных процессов, подвижности в газовой фазе и др. Энергия образования ряда $M(H_2O)_n^+$ и др. с высокой точностью рассчитана методами квантовой химии, результаты расчета близки к эксперим. данным. Энтальпии при последоват. присоединении шести молекул H_2O к иону Na^+ в газовой фазе равны соотв. −100, −83, −66, −58, −51, −45 кДж/моль; такой же порядок величины имеют энтальпии взаимод. др. ионов с молекулами.

Образование И.-м. к. играет большую роль во многих прир. процессах, в технике и научных исследованиях. Так, в происходящих в атмосфере процессах конденсации водяного пара, приводящих к возникновению облаков и атм. осадкам (дождю, снегу), ионы интенсивно взаимод. с молекулами, образуя И.-м. к.-центры конденсации. То же происходит в камере Вильсона, где наблюдают следы частиц высокой энергии. Согласно одной из гипотез (И. П. Стаханова), шаровая молния состоит из И.-м. к. [по др. гипотезе (Б. М. Смирнова) основу шаровой молнии составляет ажурный кластер из слипшихся частиц пыли]. Благодаря возникновению И.-м. к. происходит множество процессов в верх. слоях атмосферы. Так, в стратосфере на высоте 36 км масс-спектрометрически зарегистрированы И.-м. к. $NO_3^- \cdot (HNO_3)_2$, $HSO_4^- \cdot H_2SO_4$, $HSO_4^- \cdot HNO_3$ и др.; отрицательно заряженные И.-м. к. являются ядрами конденсации азот- и серосодержащих аэрозолей – осн. аэрозолей в приповерхностных слоях атмосферы Земли. И.-м. к. образуются при истечении газов из сопел и при работе газовых лазеров, в частности лазеров на оксиде углерода.

Термодинамич. св-ва комплексов $M(H_2O)_n^+$ и $Hal(H_2O)_n^-$ в газовой фазе близки к св-вам ионов в водном р-ре, окруженных первичной гидратной оболочкой при том же координац. числе n. Поэтому данные об указанных И.-м. к. используют в расчетах термодинамич. св-в растворенных ионов.

Лит. Смирнов Б. М., Комплексные ионы, М., 1983, Стаханов И. П., О физической природе шаровой молнии, 2 изд., М., 1985, Смирнов Б. М., «Природа», 1987, № 2, с. 15–26.

С. И. Дракин

ИО́ННАЯ АТМОСФЕ́РА, см. *Дебая – Хюккеля теория*.

ИО́ННАЯ ИМПЛАНТА́ЦИЯ, см. *Легирование*.

ИО́ННАЯ ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ, см. *Анионная полимеризация, Катионная полимеризация, Координационно-ионная полимеризация*.

ИО́ННАЯ СВЯЗЬ, тип *химической связи*, для к-рой характерно существ. перераспределение электронной плотности атомов в молекуле по сравнению со своб. атомами. Идеальная И. с. отвечает образованию ионов в молекуле, т. е. такому электронному распределению, когда вблизи к.-л. ядра или группы ядер электронная плотность оказывается близкой к электронной плотности своб. иона. При этом электронная плотность смещается от одного из атомов (с низким потенциалом ионизации) к другому атому (с высоким сродством к электрону), как если бы произошел перенос электрона от одного атома к другому. Хим. соединения с И. с. можно качественно описывать как образованные не атомами, а ионами, напр. Na^+Cl^-, Cs^+F^-, $Li^+(AlF_4)^-$. Энергия И. с. в существ. степени определяется электростатич. (кулоновским) взаимод. ионов, в к-рых распределение заряда перестает быть сферически симметричным (т. е. ионы поляризуют друг друга). Взаимное расположение ионов в молекуле (ее геом. конфигурация) также определяется прежде всего кулоновским взаимод. ионов.

В кристаллич. решетке в-ва с И. с. каждый ион окружен противоположно заряженными ионами. Напр., в кристалле CsCl ион Cs^+ окружен 8 эквивалентными ионами Cl^-. Эксперим. и расчетные данные по распределению электронной плотности, энергии образования кристаллич. решетки и т. п. подтверждают существование в кристаллах с И. с. положительных и отрицат. ионов. При растворении в полярных р-рителях в-ва с И. с. обычно диссоциируют с образованием сольватир. ионов, ионных пар или кластеров.

Идеальной И. с. практически не существует; принято говорить о ионном характере хим. связи либо о ее полярности, имея в виду степень переноса заряда между атомами или эффективный заряд атома в молекуле. Характер электронного распределения в молекуле может меняться в зависимости от того, в каком из электронных и колебат. состояний она находится. Напр., для типично ионной молекулы NaCl в возбужденных электронных состояниях электронное распределение может соответствовать зарядам на атомах Na^+Cl^- или ковалентной связи. Даже в низшем электронном состоянии ионный характер связи существенно связан с колебат. состоянием. Так, для низшего по энергии колебат. состояния молекулы NaCl имеет место распределение заряда на атомах Na^+Cl^-, а при увеличении колебат. возбуждения и приближении к диссоциационному пределу более характерно распределение электронной плотности, отвечающее распаду на нейтральные атомы: $NaCl \rightarrow Na + Cl$. Ионная система $Li^+(AlF_4)^-$ диссоциирует в низшем электронном состоянии на LiF и AlF_3.

Т. обр., представление о И. с. применимо лишь для определенных квантовых состояний своб. молекулы. В хим. практике обычно рассматривают молекулы в низших колебат. состояниях основного электронного состояния, в к-рых смещения ядер от положения равновесия малы и тип хим. связи (ковалентный или ионный) является достаточно определенным.

Лит. см. при ст. *Химическая связь*.

Н. Ф. Степанов

ИО́ННАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ, разновидность *ионообменной хроматографии*, в к-рой разделяемые ионы определяют в проточном, как правило, кондуктометрич. детекторе. Анализ осуществляется в автоматизир. приборе – ионном хроматографе.

В наиб. распространенном варианте И. х. используют две последовательно размещенные хроматографич. колонки. В первой ионы разделяют на поверхностно-модифицир. ионообменной смоле низкой емкости (0,01–0,1 мг-экв/г); элюентами служат сильно разб. р-ры электролитов. Вторая колонка с ионитом высокой емкости обеспечивает резкое снижение фоновой электропроводности элюента вследствие его хим. модификации.

Так, при разделении смеси анионов в первой колонке используют анионит, во второй – катионит в H^+-форме, а

элюентом служит р-р Na_2CO_3 Модификация элюента заключается в том, что Na_2CO_3 переводится в слабую к-ту H_2CO_3, к-рая вносит малый вклад в электропроводность р-ра При разделении смеси катионов первая колонка содержит катионит, вторая – анионит в OH^--форме, элюент HCl превращ в H_2O Т обр. в кондуктометрич проточный детектор попадает р-р, электропроводность к-рого обусловлена гл обр определяемыми ионами Сигнал детектора линейно зависит от концентрации ионов Качеств анализ осуществляется по времени удерживания ионов, количественный – по площади хроматограф пиков Для повышения эффективности разделения процесс осуществляют под давлением

Использование очень разб р-ров элюента позволяет в ряде случаев обходиться и без второй колонки (т наз И х без подавления) При этом чувствительность анализа обычно ниже

И х особенно удобна для определения неорг ионов (Cl^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{2-} SeO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} и др) и карбоновых к-т Можно также определять катионы щелочных и щел-зем металлов и нек-рые амины

Достоинства И х низкие пределы обнаружения ионов (до 10^{-3} мкг мл а с применением спец колонки для предварит концентрирования – до 10^{-5}–10^{-6} мкг/мл), высокая селективность возможность одновременного определения неорг и орг ионов, экспрессность (за 20 мин можно определить до 20 ионов) широкий интервал определяемых концентраций (0 01мкг мл – 100 мг/мл), малый расход пробы (0,1–0,5 мл), простота подготовки пробы к анализу

И х применяют при анализе прир и сточных вод, почв, пищ продуктов, лек ср-в и др объектов Возможности метода расширяются благодаря использованию разл детекторов – атомно-абсорбц , фотометрич , люминесцентных, кулонометрич , потенциометрических

Лит Шпигун О А Золотов Ю А «Заводская лаборатория» 1982 т 48 № 9 с 4–14 Фритц Дж Гьерде Д Поланд К Ионная хроматография пер с англ , М , 1984

Ю А Золотов

ИОННОГО РАССЕЯНИЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, изучает распределение по энергиям (энергетич спектр) ионов, упруго рассеянных пов стью под определенным углом θ Спектр получают при действии на исследуемую пов-сть моноэнергетич пучков ионов По положению пиков такого спектра идентифицируют элементы, а по высоте пиков определяют концентрацию последних Кроме того исследуя энергетич спектр в зависимости от углов падения и рассеяния, можно получить информацию о структуре пов-сти

Энергию иона, упруго рассеянного под углом θ при однократном парном столкновении, можно рассчитать по ф-ле $E = F_п(1 + M/m)^{-2}\{\cos\theta + [(M^2/m^2) - \sin^2\theta]^{1/2}\}^2 = KE_п$ где $E_п$ – энергия первичных ионов, M – масса атомов образца, m – масса первичных ионов, K – коэф рассеяния ионов Формула справедлива при $M/m > 1$ Зная величины m $E_п$, θ а также заряд (степень нейтрализации) рассеянных частиц и измерив E можно рассчитать M и идентифицировать поверхностные атомы

В зависимости от энергии первичных ионов различают спектроскопию рассеяния медленных ионов ($E_п = 10^{-1} - 10^{-15}$ Дж) и спектроскопию рассеяния быстрых ионов ($E_п = 10^{-14} - 10^{-13}$ Дж), наз также спектроскопией резерфордовского или обратного ядерного рассеяния

В спектроскопии рассеяния медленных ионов в ионизованном состоянии покидает пов сть лишь 0,1–1% однократно рассеянных ионов Т к зависимость K от сечений рассеяния и эффективность нейтрализации точно неизвестны то количеств определения проводят в осн по эмпирич градуировочным зависимостям Аппаратура состоит из источника однозарядных моноэнергетич ионов инертных газов (обычно He^+, Ne^+, Ar^+), напр дуоплазмотрона с полым катодом вакуумной камеры с давлением остаточных газов $< 10^{-5}$ Па, держателя мишени позволяющего вращать образец относительно направления первичного пучка и энергетич спектрометра (чаще всего электростатич анализатора) При этом можно анализировать поверхностные монослои толщиной ~ 0,5 нм

В спектроскопии рассеяния быстрых ионов в качестве источника первичных ионов (в осн α-частиц) используют электростатич генератор, тандемный ускоритель ионов или циклотрон Ускоритель ионов должен давать высокомоноэнергетичные пучки первичных ионов в широком интервале $E_п$ Для регистрации энергетич спектра рассеянных ионов обычно применяют полупроводниковый детектор (с разрешением 5–20 кэВ) в сочетании с многоканальным анализатором импульсов

Количеств интерпретация данных о рассеянии быстрых ионов проще, чем в случае медленных ионов, и проводится с применением резерфордовского закона рассеяния, когда эффектом экранирования ядер электронами можно пренебречь Частица, отраженная от пов-сти твердого тела, обладает большей энергией, чем частица, отраженная от внутр слоев мишени Потери энергии связаны с электронным и ядерным торможением внутри твердого тела Т к сечение рассеяния невелико, часть ионов, проникнувших в глубь мишени, двигается по прямой испытывая в осн электронное торможение После соударения с атомом, в результате к-рого направление движущегося иона меняется на угол > 90° (обратное рассеяние), он под действием электронного торможения опять по прямой направляется к пов-сти материала Т обр , фиксируя спектры энергетич потерь обратнорассеянных ионов, можно без разрушения образца получить информацию о распределении определяемого элемента по глубине Напр , используя рассеяние α-частиц с энергией ~ 10^{-13} Дж, можно исследовать слои толщиной в доли мкм с разрешением по глубине ~ 20 нм без послойного травления, к-рое необходимо в случае использования медленных ионов Разрешение по глубине зависит от массы и энергии первичных ионов, массы атомов материала и энергетич разрешения регистрирующей аппаратуры По величине потерь энергии можно определять также толщину пленок на подложках

Пределы обнаружения элементов в И р с достигают 10^{-2}% Этот метод применяют в осн для определения тяжелых примесей в легких основах с использованием медленных ионов – на реальной пов-сти, с использованием быстрых ионов – в субмикронных поверхностных слоях твердых тел (гл обр полупроводников)

Лит Петров Н Н Аброян И А Диагностика поверхности с помощью ионных пучков Л 1977 Пранявичюс Л Дудонис Ю Модификация свойств твердых тел ионными пучками Вильнюс 1980 Черепин В Т Васильев М А Методы и приборы для анализа поверхности К 1982

Ф А Гимельфарб

ИОННО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, то же, что *координационно-ионная полимеризация*

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ, происходят при столкновениях ионов с молекулами или атомами в газовой фазе Различают три группы И-м р бимолекулярные с переходом электрона, бимолекулярные с переходом тяжелой частицы (H, H^+, H или мол фрагмента, состоящего из неск атомов), тримолекулярные Первая группа включает р-ции перезарядки и отрыва электрона от отрицат ионов При перезарядке ион и нейтральная частица обмениваются электроном, к-рый переходит к частице, обладающей либо большим потенциалом ионизации (перезарядка с участием положит иона, напр $O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$), либо большим сродством к электрону (перезарядка с участием отрицат иона, напр $O^- + O_2 \rightarrow O_2 + O$) Перезарядка может сопровождаться диссоциацией нейтральной частицы

$$Ar^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + Ar + H$$

Отрыв электрона от отрицат иона может привести к образованию новой частицы напр $O^- + O \rightarrow O_3 + e$ в ходе этой р ции выделяется тепло к рое расходуется на отрыв электрона

Примеры И м р с переходом тяжелой частицы $CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ $He^+ + H_2 \rightarrow HeH^+ + H$, $SO_2 + SO_2 \rightarrow S_2O_3^+ + O$, $NH_4^+ H_2O + NH_3 \rightarrow H^+(NH_3)_2 + H_2O$

Тримолекулярные И.-м. р.–это, как правило, р-ции прилипания нейтральной частицы к иону, в результате чего образуются т. наз. ионные кластеры:

$$O_2^+ + O_2 + M \rightarrow O_2^+ \cdot O_2 + M$$
$$O_2^- + O_2 + M \rightarrow O_2^- \cdot O_2 + M$$

(M – третья частица). Образование ионных кластеров в газе, содержащем заряженные частицы, начинает играть заметную роль при общем давлении $p \sim 10^{-2}$ мм рт. ст., а при $p \sim 1$ мм рт. ст. практически в любой газовой системе при не слишком высоких т-рах ионы существуют преим. в виде кластеров.

Наиб. распространены И.-м. р. с переходом тяжелой частицы. Существенной особенностью этих процессов по сравнению с р-циями нейтральных частиц является их безактивац. характер. Предполагается, что при взаимод. иона с нейтральной частицей, обладающей наведенным (или постоянным) электрич. дипольным моментом, кинетич. энергия системы увеличивается за счет ион-дипольного взаимод., энергия к-рого на расстояниях между частицами ~0,2–0,5 нм, т.е. порядка длин хим. связей, достигает ~1 эВ. В результате активац. барьер $\lesssim 1$ эВ, характерный для р-ций большинства активных нейтральных частиц, не является таковым для И.-м. р.

Типичные значения констант скорости И.-м. р. составляют 10^{-9}–10^{-10} $см^3 \cdot с^{-1}$ и в широком диапазоне т-р м. б. приближенно рассчитаны. Исключение составляют И.-м. р., запрещенные по орбитальной симметрии либо по спину (см. *Вудворда–Хофмана правила*). Примером может служить р-ция $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$, превращающая практически не рекомбинирующие атомарные ионы O^+ в быстро рекомбинирующие мол. ионы NO^+ и потому играющая важную роль в установлении стационарной концентрации электронов в ионосфере. Измеренная константа скорости этой р-ции на два порядка меньше значения, рассчитанного без учета запрета по спину.

Р-ции перезарядки идут столь же быстро, что и р-ции с переходом тяжелых частиц. При т. наз. резонансной перезарядке тепловой эффект равен нулю, а эффективные сечения очень велики. Так, с эффективным сечением $\sigma \sim 10^{-14}$ $см^2$ происходит перезарядка атомных ионов на одноименных атомах: $Ar^+ + Ar \rightarrow Ar + Ar^+$ (это можно установить, напр., по изменению энергии заряженных частиц). При нерезонансной перезарядке атомных ионов на атомах или малоатомных молекулах сечение р-ции существенно зависит от дефекта резонанса ΔE – разницы энергетич. уровней, между к-рыми происходит переход электрона. В этом случае сечение процесса экспоненциально уменьшается с ростом ΔE и м. б приближенно рассчитано в т. наз. адиабатич. области, когда кинетич. энергия сближения частиц $E_к$ мала по сравнению с орбитальной энергией электронов. Кроме того, необходимо, чтобы $E_к$ была больше дефекта резонанса $\Delta E_{эн}$ для эндотермич. процесса. В противном случае, т.е. при $E_к < \Delta E_{эн}$, $\sigma = 0$.

При увеличении числа атомов в молекуле становится возможным «случайный резонанс», когда молекула имеет возбужденное состояние, совпадающее по энергии с состоянием иона. Перезарядка с участием многоатомных молекул происходит в осн. с возбуждением образующего иона и послед. релаксацией энергии возбуждения либо диссоциацией молекулы (если энергии возбуждения хватает на разрыв связи).

Высокие значения констант скорости И.-м. р. приводят к тому, что в подавляющем большинстве практически важных процессов с участием заряженных частиц, происходящих в плазме, радиационно-хим. реакторах, земной атмосфере, космосе и т.п. наблюдается такая последовательность р-ций: ионизация – И.-м. р. – рекомбинация (см также *Ионы в газах*).

И.-м. р. были обнаружены масс-спектрометрич. способом сначала для неорг. в-в (Т Хогнесс, Я. Харкнесс, 1928), затем для органических (В. Л. Тальрозе, 1952).

Лит Ионно-молекулярные реакции в газах, М., 1979, Смирнов Б М, Комплексные ионы, М, 1983.
И К Ларин, В Л Тальрозе.

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ, кристаллич. в-ва, в к-рых сцепление между частицами обусловлено преим. ионными связями. Поскольку между ионными и полярными ковалентными связями существует непрерывный переход, нет резкой границы между И.к. и *ковалентными кристаллами*. К ионным относят кристаллы, в к-рых связи между атомами наиб. полярны; в осн. это соли щелочных и щел.-зем. металлов.

И. к. отличаются высокими т-рами плавления, обычно значит. шириной запрещенной зоны, обладают ионной проводимостью при высоких т-рах и рядом специфич. оптич. св-в (напр., прозрачностью в ближней области ИК спектра). Они м. б. построены как из одноатомных, так и из многоатомных ионов. Пример И. к. первого типа – кристаллы галогенидов щелочных и щел.-зем. металлов; анионы располагаются по закону плотнейшей шаровой упаковки или плотной шаровой кладки (см *Плотная упаковка*), катионы занимают соответствующие пустоты. Наиб. характерные структуры такого типа – NaCl, CsCl, CaF_2. И. к. второго типа построены из одноатомных катионов тех же металлов и конечных или бесконечных анионных фрагментов. Конечные анионы (кислотные остатки) – NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} и др. Кислотные остатки могут соединяться в бесконечные цепи, слои или образовывать трехмерный каркас, в полостях к-рого располагаются катионы, как, напр., в кристаллич. структурах *силикатов*.

Для И. к. можно рассчитать энергию кристаллич. структуры U (см. табл.), приближенно равную энтальпии сублимации; результаты хорошо согласуются с эксперим. данными Согласно ур-нию Борна–Майера, для кристалла, состоящего из формально однозарядных ионов

$$U = -A/R + Be^{-R/\rho} - C/R^6 - D/R^8 + E_0$$

(R – кратчайшее межионное расстояние, A – константа Маделунга, зависящая от геометрии структуры, B и ρ – параметры, описывающие отталкивание между частицами, C/R^6 и D/R^8 характеризуют соотв. диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимод. ионов, E_0 – энергия нулевых колебаний, e – заряд электрона) С укрупнением катиона возрастает вклад диполь-дипольных взаимодействий.

ЗНАЧЕНИЯ U ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Соединение	$U_{выч}$, кДж/моль	$U_{эксп}$, кДж/моль
LiF	1020 8	1014,5
NaCl	775,4	764,5
RbCl	686,2	667,0
CsCl	650,7	650,7

Для И. к. выполняется правило электростатич. валентности Полинга: наиб. устойчивые структуры кристаллов те, в к-рых сумма «валентных усилий» каждого аниона $\Sigma z/K$ (z – степень окисления, или формальный заряд, катиона, K – его координац число) точно или приблизительно равна отрицат. заряду аниона Так, в структуре шпинели $MgAl_2O_4$ каждый ион O^{2-} окружают три иона Al^{3+} с $K = 6$ и один ион Mg^{2+} с $K = 4$; $\Sigma z/K = 3 \cdot 3/6 + 1 \cdot 2/4 = 2$. Это правило справедливо и для структур со значит. ковалентной составляющей связи

Наиб. полную информацию о хим. связях в И.к дают рентгеноструктурные данные о распределениях электронной плотн $\rho(r)$, где r – радиус-вектор. Так, в кристаллах NaCl ф-ция $\rho(r)$ имеет минимум, равный 70 $е/нм^3$; эффективный заряд каждого иона (по абс. величине) близок к 0,9 е. Следовательно, ионы разделены в пространстве и удерживаются в кристаллич структуре в осн электростатич силами Электронное распределение в каждом из ионов почти сферически симметрично и лишь на периферии возникает

деформация электронной плотности (особенно у аниона). Ион Na^+ несколько расширен, а ион Cl^- сжат вдоль линии связи по сравнению со своб. ионами. Аналогичные эффекты обнаружены в др. галогенидах.

Наличие вокруг каждого иона области с миним. $\rho(r)$ позволило ввести понятие радиуса разделения $R_{разд}$ (расстояние от центра иона до области $\rho(r)_{миним}$ по линии связи). Как правило, $R_{разд}$ для катионов выше, а для анионов ниже, чем значения классич. ионных радиусов (за исключением галогенидов Ag). Напр., $R_{разд}$ для Na^+ в NaCl 0,121 нм, для Mg^{2+} в MgO 0,092 нм (соответствующие классич. ионные радиусы 0,098 и 0,074 нм).

Лит см при ст *Кристаллы* *П М. Зоркий*

ИО́ННЫЕ ПА́РЫ, состоят из двух противоположно заряженных ионов, удерживаемых электростатич. силами, дисперсионными, ион-дипольными или нек-рыми др. взаимодействиями. В газовой фазе и в неполярных р-рителях в виде И. п. существуют, напр., галогениды щелочных металлов. При возбуждении в газовой фазе или под действием полярных р-рителей в И п. могут превращ. молекулы ковалентных соед., напр. третичные алкилгалогениды. И. п. могут возникать как интермедиаты в гетеролитич. р-циях. В неполярных р-рителях И. п могут ассоциировать в димеры, тримеры и агрегаты более высокого порядка, вплоть до мицелл. При диссоциации образуют своб. ионы, к-рые в отличие от И. п. проводят ток.

Различают контактные (тесные) И. п., в к-рых ионы X^+ и Y^- находятся в непосредств. контакте (обозначаются X^+Y^-), и сольватно разделенные (рыхлые), в к-рых между ионами находится одна или (реже) неск. молекул сольватирующего агента, напр. р-рителя (обозначаются $X^+||Y^-$ или X^+SY^-). Нередко тесные и рыхлые И. п. (напр., И. п. карбанионов или анион-радикалов) имеют разл. электронные, колебат. или спектры ЯМР, что позволяет определять по отдельности их концентрации и исследовать равновесие между ними.

В общем случае ион-реагент в своб. состоянии, в виде контактной или сольватно разделенной пары имеет разл. реакц. способность.

Лит Ионы и ионные пары в органических реакциях, пер с англ, М, 1975, Гордон Дж, Органическая химия растворов электролитов, пер с англ, М, 1979 *А А Соловьянов.*

ИО́ННЫЕ РА́ДИУСЫ, см. *Атомные радиусы*

ИО́ННЫЙ ВЫХОД, см. *Радиационно-химические реакции.*

ИО́ННЫЙ МИКРОАНА́ЛИЗ, метод локального анализа, основанный на регистрации масс-спектров вторичных ионов с микроучастков пов-сти твердых тел. Исследуемый образец в вакууме бомбардируют сфокусированным пучком первичных ионов (Ar^+, O_2^+, O^-, Cs^+; диаметр пучка 1–100 мкм, энергия 10^{-15} – 10^{-16} Дж, плотн. тока 0,1–10 А/м^2). Первичные ионы при взаимод. с пов-стью упруго и неупруго рассеиваются, перезаряжаются, испытывают многократные соударения с атомами твердого тела. При этом часть атомов вблизи пов-сти получает энергию, достаточную для их эмиссии в вакуум в виде нейтральных частиц (катодное распыление) или в виде вторичных ионов (вторичная ионная эмиссия)

Интенсивность эмиссии вторичных ионов i-го элемента (I_i) сильно зависит от параметров первичного ионного пучка (типов ионов, их энергии, плотности тока), анализируемой пробы (характера хим связей, физ. св-в, потенциала ионизации атомов, работы выхода электронов бомбардируемой пов-сти и др.), давления и состава остаточных газов в приборе. Величина I_i характеризуется величиной вторичного ионного тока (в А) или скоростью счета импульсов (имп/с). Дифференц. выход вторичных ионов $\gamma_i = K_i/C_i$, где $K_i = N_i^{+(-)}/N_0$, представляет собой отношение числа испускаемых вторичных ионов $N_i^{+(-)}$ к числу первичных ионов N_0, C_i – концентрация i-го элемента в пробе.

Прибор для И. м. – ионный микроанализатор – состоит из источника первичных ионов, вакуумной камеры, статич. и динамич. масс-анализаторов (см. *Масс-спектрометрия*) и системы регистрации вторичных ионов. Из источников первичных ионов наиб. распространен дуоплазмотрон с горячим или холодным катодом. Давление в рабочей камере микроанализатора составляет 10^{-5} – 10^{-8} Па. Масс-спектральное разрешение $m/\Delta m$ (m – масса ионов) от 10^2 до 10^4. Регистрацию вторичных ионов проводят с помощью вторично-электронного умножителя, микроканальной пластины и ионно-электронного преобразователя, снабженного сцинтиллятором и фотоэлектронным умножителем. Управление работой отдельных блоков микроанализатора и обработку получаемой информации проводят с помощью ЭВМ.

Качеств. обнаружение всех элементов периодич. системы проводят по масс-спектру вторичных ионов, в к-ром идентифицируют пики, соответствующие атомным, молекулярным, кластерным и многозарядным ионам. Пределы обнаружения зависят от I_i и масс-спектрального разрешения и составляют 10^{-2} – 10^{-6}% или 10^{-12} – 10^{-16} г. Локальность по пов-сти 1–100 мкм, по глубине 1–5 нм.

Изменение I_i м. б. связано с т. наз. реакц. вторичной эмиссией, к-рая возникает при анализе хим. соед., наличии оксидных пленок на пов-сти образца, при использовании химически активных первичных ионов, в присут. реакционноспособных остаточных газов в ионных микроанализаторах. Реакционная эмиссия м. б. источником больших систематич. погрешностей анализа, однако ее используют для увеличения воспроизводимости и снижения пределов обнаружения.

Количеств. И. м. проводят, используя теоретич. и эмпирич. градуировочные характеристики $C_i = f(I_i)$. Первые основаны на квантовомех. или термодинамич. моделях механизма вторичной ионной эмиссии. Однако более точны эмпирич. методы с использованием многоэлементных однородных стандартных образцов, чистых в-в или ионно-легированных поверхностных слоев с заданным распределением элементов. При этом обычно рассчитывают коэф. относит. чувствительности (КОЧ) – отношение выходов вторичных ионов определяемого элемента для исследуемого и стандартного образцов: $КОЧ = (I_i/C_i f_i)/(I_c/C_c f_c)$, где C_c и I_c – соотв. концентрация определяемого элемента и интенсивность ионной эмиссии в стандартном образце, f_i и f_c – доли измеряемых изотопов соотв. в исследуемом и стандартных образцах.

При количеств. И. м. гетерог. материалов с резко отличающейся работой выхода электронов из разл. фаз используют реакц. эмиссию, при к-рой в камеру микроанализатора впускают реакционноспособный газ (напр., O_2, H_2) для выравнивания работы выхода. При анализе диэлектриков проводят нейтрализацию поверхностного заряда медленными электронами или наносят на пов-сть образца металлич. сетки и диафрагмы.

И. м. проводят в статич. и динамич. режиме. В первом случае при малой плотности тока анализируют практически без разрушения реальную пов-сть твердого тела (распыление одного слоя происходит за неск. ч). Во втором случае проводят послойный анализ с относительно высокой скоростью катодного распыления (единицы – десятки нм/с). При этом осуществляют сканирование первичного пучка по большой площади и напуск реакционноспособного газа для получения плоского кратера.

И. м. применяют для изучения распределения элементов в тонких поверхностных слоях твердых тел, их изотопного и фазового анализа.

Лит Гимельфарб Ф А, Шварцман С Л, Современные методы контроля композиционных материалов, М, 1979, Методы анализа поверхностей, пер с англ, М, 1979, Черепин В Т, Ионный зонд, К, 1981, Нефедов В И, Черепин В Т, Физические методы исследования поверхности твердых тел, М, 1983 *Ф А Гимельфарб*

ИО́ННЫЙ ОБМЕ́Н, обратимый процесс стехиометрич. обмена ионами между двумя контактирующими фазами. Обычно одна из фаз – р-р электролита, другая – *ионит*. Диссоциация ионогенной группы ионита дает ионную пару, «фиксированный ион» к-рой ковалентно связан с каркасом (матрицей) ионита, а «противоион» подвижен и может обмениваться на ионы одноименного заряда, поступающие из «внешнего» р-ра. Благодаря эквивалентности обмена

ионами обе фазы сохраняют электронейтральность в течение всего процесса.

Принято рассматривать И. о. как гетерог. хим. р-цию обмена и количественно характеризовать ее одной из трех констант равновесия K: концентрационной (не учитывает коэф. активности компонентов); кажущейся (учитывает коэф. активности только в р-ре); термодинамической (учитывает коэф. активности в р-ре и фазе ионита). K определяют из ур-ния Никольского:

$$K = (c_1/a_1)^{1/z_1} \cdot (a_2/c_2)^{1/z_2},$$

где c_1 и c_2 – концентрации или активности противоионов 1 и ионов 2 в равновесном р-ре, a_1 и a_2 – концентрации или активности ионов 1 и 2 в равновесной фазе ионита, z_1 и z_2 – *зарядовые числа* ионов. Изменение термодинамич. потенциала Гиббса в ходе И. о. подчиняется ур-нию: $\Delta G = -RT\ln K$. В процессе И. о. меняется также объем сорбента Q, совершается работа A изотермич. расширения (сжатия), причем $A = \pi \Delta Q$, где π – осмотич. давление в фазе сорбента; поэтому суммарное значение $\Delta G = -RT\ln K - \pi \Delta Q$. Однако в подавляющем большинстве случаев вторым членом ур-ния можно пренебречь.

В простейшем случае И. о. система содержит два типа обменивающихся ионов и, следовательно, характеризуется четырьмя равновесными концентрациями (для каждого иона в р-ре и в ионите). Все задачи решаются на основе системы четырех ур-ний: баланса, изотермы И. о., эквивалентности обмена и электронейтральности. Задачу нахождения K можно свести к эксперим. определению равновесной концентрации c одного компонента в р-ре. В случае обмена однозарядных ионов справедливо ур-ние $a = K a_0 c/[c_0 + (K-1)c]$, где a – равновесная концентрация иона в фазе ионита, a_0 – обменная емкость ионита, c_0 – концентрация исходного р-ра. Это ур-ние иллюстрирует связь вида изотермы со значением K (рис. 1).

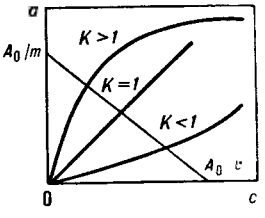


Рис. 1. Изотермы ионного обмена для систем с разл. значениями констант равновесия (A_0 – исходное кол-во в-ва, m – масса р-ра, v – объем р-ра).

При расчетах обмена смесей ионов на практике исходят из предположения, что значения K для каждого из компонентов в индивидуальных р-рах и в смеси тождественны. Это положение хорошо выполняется при сорбции микрокомпонентов на фоне макрокомпонента и в случае разб. (до 0,1 н.) р-ров любого состава.

Сорбируемость ионов возрастает с увеличением заряда иона, у ионов с равными зарядами – с уменьшением степени их гидратации. При расчетах равновесий И. о. необходимо учитывать степень ионизации функциональных групп ионитов и степень диссоциации к-т и оснований в р-рах.

Во многих реальных ионообменных системах И. о. сопровождается побочными явлениями, в первую очередь комплексообразованием, переносом р-рителя (воды), неэквивалентным обменом, окислит.-восстановит. р-циями. Значения K для сорбции на комплексообразующих сорбентах больше, чем K обычного И. о. При И. о. многих орг. ионов помимо их удерживания ионогенными функц. группами сорбентов имеет место и дополнит. взаимод. этих ионов с матрицей сорбента (межмол. дисперсионные силы, водородная связь). Вследствие этого K для орг. соед. часто на 1–2 порядка выше, чем для неорганических.

Поглощение воды ионитами сопровождается увеличением объема зерен и слоя сорбента и зависит от суммарного солесодержания р-ра и степени сшивки ионита. При расчетах, учитывающих поглощение воды (р-рителя), вода рассматривается как равноценный компонент ионообменной системы, а константа равновесия И. о. K_W находится из ур-ния:

$$K_W = K(a_W/c_W)^{dW,\, d\bar{x}_i},$$

где K – термодинамич. константа равновесия И. о., a_W и c_W – активности воды в фазе сорбента и р-ре, W – число молей воды, приходящееся на 1 эквивалент емкости ионита, $\bar{x}_i$ – эквивалентная доля i-го компонента в сорбенте.

Неэквивалентный И. о. обусловлен проникновением необменивающихся катионов и анионов электролита в фазу ионита, а также взаимод. не полностью диссоциированной многоосновной к-ты с функц. группами анионита или многозарядных оснований с катионитом. Окислит.-восстановит. р-ции для собственно ионообменных сорбентов обычно обусловлены низкомол. примесями в них, удаляемыми предварит. обработкой сорбентов к-тами, щелочами, окислителями.

Кинетика. Процесс И. о. включает 5 последоват. стадий: перемещение сорбируемого иона к пов-сти зерна сорбента (1) и внутри него (2), собственно И. о. (3), перемещение вытесняемого иона внутри зерна сорбента (4) и от его пов-сти в р-ре (5). Все стадии, кроме собственно хим. р-ции обмена, носят диффузионный характер. Лимитирующую стадию определяют экспериментально: если это хим. р-ция обмена, то скорость процесса не зависит от размера зерен сорбента; если внутр. диффузия, то сорбция возрастает после перерывов в опыте (явление «отдыха»); если внеш. диффузия, то скорость поглощения зависит от интенсивности перемешивания в статич. условиях или от скорости прохождения р-ра в динамич. опыте. Расчеты диффузионных стадий базируются на законах Фика (см. *Диффузия*). Коэф. диффузии определяют экспериментально, их значения для внеш. диффузии порядка 10^{-5} см^2/с, для внутренней – от 10^{-6} до 10^{-11} см^2/с. Коэф. внутр. диффузии орг. ионов на 1–2 порядка меньше, чем неорг. ионов. Особо крупные орг. ионы (напр., антибиотиков) не проникают во внутр. часть зерен малонабухающих (даже слабосшитых) сорбентов, в результате чего наблюдается состояние «ложного» равновесия. Поэтому для эффективной реализации таких процессов часто рекомендуют использовать т. наз. поверхностно-слоистые сорбенты, в к-рых ионогенные группы расположены тонким слоем вблизи пов-сти зерен. Уменьшение пути диффузии в результате уменьшения размера зерен (соотв. и межзернового пространства) приводит к резкому увеличению скорости И. о. Вследствие малой энергии активации диффузии скорость И. о. мало зависит от т-ры.

Динамика. Большинство ионообменных процессов проводится в динамич. условиях – пропусканием р-ра через неподвижный слой сорбента в периодич. процессах или противоточным движением р-ра и сорбента в непрерывных процессах (рис. 2). Преимущества динамич. способа – глубокая очистка р-ра от примесей (благодаря контакту со свежими порциями сорбента) и полное использование обменной емкости слоя (вследствие увода током р-ра продуктов ионообменной р-ции из сферы р-ции).

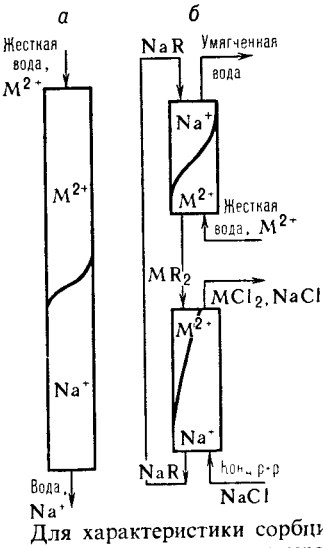


Рис. 2. Схемы ионообменного умягчения воды (M = Ca, Mg) на неподвижном слое сорбента (*а*) и в противотоке (*б*) с движущимися слоями сорбента (NaR, MR_2) и потоками р-ров (умягчаемая вода и регенерирующий р-р NaCl).

Для характеристики сорбционной способности ионита в динамич. условиях используют ур-ние Шилова: $\theta = kX - \tau$, где θ – время защитного действия слоя сорбента, X – длина

слоя сорбента, k – коэф. защитного действия слоя, зависящий от величины равновесной адсорбции, концентрации иона в р-ре и скорости потока р-ра, τ – потеря времени защитного действия слоя. Все расчеты динамики И. о. базируются на решении системы ур-ний для каждого компонента. Ур-ние баланса имеет вид:

$$-V\frac{\partial c}{\partial X}+\varepsilon D_{\text{п}}\frac{\partial^2 c}{\partial X^2}=\frac{\partial a}{\partial t}+\varepsilon\frac{\partial c}{\partial t},$$

где V – линейная скорость потока р-ра, ε – порозность сорбента (объем межзернового пространства в долях от общего объема сорбента), $D_{\text{п}}$ – коэф. продольной диффузии, t – время от начала опыта до «проскока» – появления удаляемого компонента за слоем сорбента. Во мн. случаях членами, отражающими продольную диффузию (за исключением стадии регенерации) и изменение концентрации в р-ре, можно пренебречь. Тогда ур-ние баланса принимает вид:

$$-V\frac{\partial c}{\partial X}=\frac{\partial a}{\partial t}.$$

Применение. Процессы И. о. используют в аналит. химии и в пром-сти. С помощью И. о. концентрируют следовые кол-ва определяемых в-в, определяют суммарное солесодержание р-ров, удаляют мешающие анализу ионы, количественно разделяют компоненты сложных смесей (см. *Ионообменная хроматография*). И. о. применяют: для получения умягченной и обессоленной воды (см. *Водоподготовка*) в тепловой и атомной энергетике, в электронной пром-сти; в цветной металлургии – при комплексной гидрометаллургич. переработке бедных руд цветных, редких и благородных металлов; в пищ. пром-сти – в произ-ве сахара, при переработке гидролизатов; в мед. пром-сти – при получении антибиотиков и др. лек. ср-в, а также во мн. отраслях пром-сти – для очистки сточных вод в целях организации оборотного водоснабжения и извлечения ценных компонентов, очистки воздуха. Разрабатываются ионообменные методы комплексного извлечения из океанской воды ценных микрокомпонентов.

Промышленные аппараты для реализации И. о. Подразделяются на 3 группы: установки типа смесителей-отстойников, фильтры с неподвижным и подвижным слоями сорбента. Аппараты первого типа используют в гидрометаллургии. В фильтрах с неподвижным слоем сорбента исходные и регенерац. р-ры подаются в одном направлении (поточные схемы) или в противоположных (противоточные схемы). Такие аппараты используются для ионообменной очистки р-ров, напр. при умягчении и обессоливании воды. В непрерывно действующих противоточных аппаратах подвижный сорбент, как правило, перемещается сверху вниз под действием силы тяжести. Конструктивно противоточные аппараты подразделяются на 3 группы: со взвешенным или кипящим слоем ионита, с непрерывным движением плотного слоя, с попеременным движением р-ра через неподвижный слой и перемещением слоя при прекращении движения р-ра. Для разделения смесей близких по св-вам компонентов (напр., изотопов) используют малопроизводительные, но эффективные аппараты с поочередным движением фаз и со сплошным слоем периодически выгружаемого сорбента. Технол. схема И. о включает: сорбцию извлекаемых или удаляемых элементов, взрыхление слоя ионита (током р-ра снизу вверх), регенерацию ионита, промывку слоя ионита от регенерирующего р-ра.

Лит. Солдатов В С Простые ионообменные равновесия, Минск, 1972, Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов, М, 1972, Либинсон Г С, Сорбция органических соединений ионитами, М, 1979 Кокотов Ю А, Иониты и ионный обмен, Л, 1980 Сенявин М М, Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, М, 1980, его же, в сб Ионный обмен, М, 1981, с 5-24, Горшков В И, Сафонов М С, Воскресенский Н М, Ионный обмен в противоточных колонных, М, 1981; Веницианов Е В, Рубинштейн Р Н, Динамика сорбции из жидких сред, М, 1983

М М Сенявин

ИОНО́Л, то же, что *2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол.*

ИОНОМЕ́РЫ, линейные сополимеры α-олефинов с непредельными к-тами (не более 15 мол. %), в к-рых часть карбоксильных групп нейтрализована ионами металлов (чаще всего щелочных или щелочноземельных). Получают радикальной сополимеризацией, напр., этилена, бутадиена, стирола, виниламинов с акриловой, метакриловой, малеиновой, фумаровой, итаконовой или др. к-тами с послед. нейтрализацией ионогенных (кислотных) групп водным р-ром гидроксида, соли (ацетата, формиата, карбоната) или фенолята соответствующего металла.

Структура И. зависит от кол-ва ионогенных групп и типа иона металла. При низкой концентрации ионизованных групп (менее 6% по массе) наблюдается образование ионных ассоциатов, содержащих по неск. ионных пар. Последние выполняют роль межмол. связей, придавая И. св-ва *сетчатых полимеров*. С увеличением концентрации ионизованных групп образуются ассоциаты с размерами от неск. нм до 15 нм. Ионные ассоциаты разрушаются при повыш. т-рах, действии сильных к-т или щелочей. Наличие ионных ассоциатов изменяет характер упаковки полимерных цепей и приводит к резкому ограничению внутримол. теплового движения, повышению т-ры стеклования, затруднению кристаллизации и, следовательно, к снижению степени кристалличности, уменьшению размеров кристаллов и изменению морфологии кристаллич. структуры.

И. обладают большей оптич. прозрачностью, имеют более высокие модули упругости в стеклообразном состоянии и прочности при растяжении, чем соответствующие неионизованные сополимеры. Для И. характерны повышенные ползучесть, тепло- и электропроводность, они обладают фунгицидными св-вами, способны ослаблять действие ионизирующих излучений, устойчивы к действию жиров, растит. и минер. масел, р-рителей.

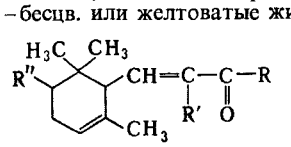
И. – термопласты и эластомеры, перерабатываемые традиционными для этих материалов методами. Применяют И. для изготовления труб, листов, емкостей для хим., фармацевтич. и пищ. пром-стей.

Лит. Семенова А.С, Николаев А Ф., «Пластические массы», 1967, № 10, с. 67–69, Мэнсон Д., Сперлинг Л., Полимерные смеси и композиты, пер с англ, М, 1979, Encyclopedia of polymer science and technology, v 6, N Y –[a o], 1967, p 420–26; Bazuin C.G, Eisenberg A., «Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development», 1981, v. 20, № 2, p 271–86; MacKnight W J, Earnest T R., «J. Polymer Sci Macromolecular Reviews», 1981, v. 16, p. 41–122.

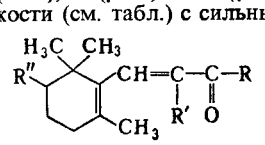
С В Бухаров.

ИОНОМЕ́ТРИЯ, см. *Ионоселективные электроды, Потенциометрия.*

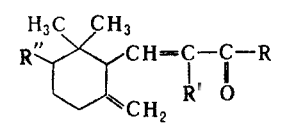
ИОНО́НЫ, соед. общих ф-л I (α-И.), II (β-И.) и III (γ-И.). И. – бесцв. или желтоватые жидкости (см. табл.) с сильным



I



II



III

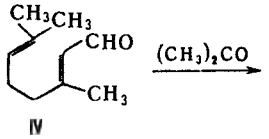
цветочным запахом, при разбавлении напоминающим запах фиалки с разл. оттенками. Раств. в этаноле и эфирных маслах, почти не раств. в воде. Вступают в р-ции, характерные для *кетонов*: при восстановлении карбонильной группы дают спирты, образуют семикарбазоны, гидразоны и т. д. Гидрирование двойных связей можно осуществить ступенчато с образованием дигидро- и тетрагидропроизводных.

Собственно И. ($R=CH_3$, $R'=R''=H$), мол. м. 192,31. Для α-И. $[\alpha]_D^{20}+401^0$ и -408^0, порог запаха $7{,}82\cdot10^{-11}$ г/л; α- и γ-изомеры имеют более нежный и тонкий запах, чем β-изомер. С $NaHSO_3$ И. образуют гидросульфоновые соед., на разл. р-римости к-рых в водном р-ре NaCl основано разделение α- и β-И. При нагр. с C_2H_5ONa эти изомеры превращаются друг в друга, образуя равновесную смесь. α- и β-И. в небольших кол-вах содержатся в нек-рых эфирных

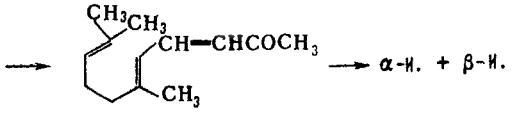
СВОЙСТВА ИОНОНОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Давление пара (20 °С), Па
Собственно иононы				
α-Ионон [4-(2,6,6-триметил-2-циклогексенил)-3-бутен-2-он, α-циклоцитрилиденацетон]	127–128/12	0,9291	1,5041	1,34
β-Ионон [4-(2,6,6-триметил-1-циклогексенил)-3-бутен-2-он, β-циклоцитрилиденацетон)]	127–128,5/10	0,9434	1,5198	0,83
γ-Ионон [4-(2,2-диметил-6-метиленциклогексил)-3-бутен-2-он, γ-циклоцитрилиденацетон]		0,932	1,4999	
Метилиононы				
α-Метилионон [1-(2,6,6-триметил-2-циклогексенил)-1-пентен-3-он, α-нральдеин]	125–126/9	0,9262	1,4969	0,73
β-Метилионон [1-(2,6,6-триметил-1-циклогексенил)-1-пентен-3-он, β-нральдеин]	133/9	0,9387	1,5153	0,6
изо-α-Метилионон [3-метил-4-(2,6,6-триметил-2-циклогексенил)-3-бутен-2-он, иралия, γ-нральдеин]	121 122/9	0,9345	1,5008	0,83
изо-β-Метилионон [3-метил-4-(2,6,6-триметил-1-цикло-гексенил)-3-бутен-2-он, σ-иральдеин]	124–125/9	0,9355	1,5073	
Ироны				
α-Ирон [4-(2,5,6,6-тетраметил-2-циклогексенил)-3-бутен-2-он, 5-метил-α-ионон]	110 112/3	0,9358	1,5010	
β-Ирон [4-(2,5,6,6-тетраметил-1-циклогексенил)-3-бутен-2-он, 5-метил-β-ионон]	97–98/2	0,9465	1,5017	0,37 (для смеси изомеров)
γ-Ирон [4-(2,2,3-триметил-6-метиленцикло-гексил)-3-бутен-2-он, 3-метил-γ-ионон]	102–103/1,2	0,9348	1,5012	

маслах, γ-И. в природе не найден. Синтез И. основан на конденсации цитраля (IV) с ацетоном в присут. оснований в псевдоионон (6,10-диметил-3,5,9-декатриен-2-он, V; мол. м. 192,31; т. кип. 143–145 °С/12 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8924; n_D^{20} 1,5335), к-рый далее изомеризуется в И. под влиянием кислых агентов.



IV



V

И. широко используют при составлении парфюм. композиций, отдушек для мыла и пищ. эссенций; β-И. – промежут. продукт в синтезе витамина А. Для смеси α- и β-изомеров $ЛД_{50}$ 4,59 г/кг (крысы, перорально); т. всп. 115 °С, т. самовоспл. 270 °С, КПВ 0,76–1,3% по объему; температурные пределы взрываемости 111–122 °С.

Метилиононы, мол. м. 206,32. Известны α- и β-изомеры ($R = C_2H_5$, $R' = R'' = H$), *изо*-α- и *изо*-β-изомеры ($R = R' = CH_3$, $R'' = H$). Наиб. нежным и тонким запахом фиалки обладает *изо*-α-метилионон (нралия). В природе метилиононы не найдены. Их получают конденсацией цитраля с метилэтилкетоном в присут. оснований с послед. циклизацией псевдометилионона или псевдоизометилионона. Метилиононы широко используют при составлении парфюм. композиций, отдушек для мыла и косметич. изделий. $ЛД_{50}$ (для смеси изомеров) 5 г/кг (крысы, перорально); т. всп. для α-метилионона 122 °С.

Ироны ($R = R'' = CH_3$, $R' = H$), мол. м. 206,32. α- и γ-Изомеры содержатся в эфирном масле из корнейириса. Синтетич. ирон представляет собой смесь α- и β-изомеров. Его получают конденсацией 6-метилцитраля с ацетоном с послед. циклизацией образующегося псевдоирона. 6-Метилцитраль синтезируют взаимод. метилгеранихлорида с уротропином. Ироны используют в парфюм. пром-сти и для получения искусств. ирисового масла. Для α-ирона $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально).

Лит.: Братус И. Н., Химия душистых веществ, М., 1979; Kulesza J., Góra J., Tyczkowski A., Chemia i technologia związków zapachowych, Warsz., 1961; Bedoukian P. Z., Perfumery and flavoring synthetics, 2 ed., Amst. – L. – N. Y., 1967; Fragrance chemistry, ed. by E. T. Theimer, N. Y. – [a. o.], 1982. *Л. А. Хейфиц.*

ИОНООБМЕ́ННАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ, жидкостная хроматография, основанная на разл. способности разделяемых ионов к *ионному обмену* с фиксир. ионами сорбента, образующимися в результате диссоциации ионогенных групп последнего.

Для разделения катионов используют катиониты, для разделения анионов – аниониты (см. *Иониты*). Элюентом в первом случае служит р-р кислоты, во втором – р-р щелочи. Разделение ионов регулируют подбором оптим. значений pH элюента. Сильнокислотные сульфокатиониты и высокоосновные аниониты могут использоваться при любых значениях pH, слабокислотные карбоксильные катиониты – только при $pH > 6$; слабоосновные аниониты находятся в ионизованном состоянии при $pH \leqslant 8$. Варьируя pH элюента, можно резко изменять степень ионизации компонентов разделяемой смеси (сорбатов) и, следовательно, время их удерживания, добиваясь необходимой селективности разделения.

Многозарядные ионы удерживаются ионитом сильнее однозарядных. При равных величинах зарядов удерживание падает с ростом радиуса гидратир. иона. Поэтому при И. х. в разб. р-рах на сульфокатионитах время удерживания катионов падает в ряду: $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{2+} > Tl^+ > Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$.

Для орг. ионов на электростатич. взаимод. с фиксир. зарядами ионита накладывается еще и гидрофобное взаимод. орг. части иона с матрицей ионита. Чтобы уменьшить его вклад в удерживание орг. ионов и добиться оптим. селективности их разделения, к водному элюенту добавляют орг. компонент (1–25% метанола, изопропанола, ацетонитрила или диоксана).

Элюент в И. х. кроме к-ты или основания и орг. добавок может содержать нейтральный электролит, напр. $NaNO_3$, ионы к-рого конкурируют с разделяемыми ионами за взаимод. с сорбентом; при этом удерживание однозарядных ионов падает пропорционально концентрации соли в р-ре, двухзарядных ионов – пропорционально ее квадрату. Важна также природа нейтрального электролита: чем выше сродство его ионов к сорбенту, тем выше элюирующая сила р-ра. В И. х. анионов часто используют фосфатные р-ры, к-рые обладают большой элюирующей способностью при высоких значениях pH, где фосфат приобретает заряд – 3.

Мн. неорг. катионы разделяют на сульфокатионитах, используя в качестве элюента комплексообразователи (орг. к-ты или гидроксикислоты). Разделение основано на том, что константы устойчивости образующихся комплексов, а значит и их сорбционные св-ва, даже таких близких по св-вам катионов, как лантаноиды и актиноиды, при определенных значениях pH различаются достаточно сильно; при этом заряд комплекса можно менять (вплоть до отрицательного). С помощью И. х. разделяют нек-рые нейтральные

соед., если они способны превращ. в заряженные комплексы, как, напр., комплексы углеводов с борат-ионом.

Удерживание разделяемых ионов в колонке пропорционально обменной емкости ионита. Для используемых в И. х. полимерных ионитов емкость 3–6 мг-экв/г, для ионитов на основе силикагеля с привитыми к его пов-сти функц. группами – на порядок ниже. При равном размере зерен (обычно 5–15 мкм) иониты на основе силикагеля обладают более высокой скоростью ионного обмена, что повышает эффективность хроматографич. колонок, однако их гидролитич. устойчивость при pH $\geqslant$ 8 недостаточна. Для увеличения эффективности (числа теоретич. тарелок) колонки с полимерными ионитами обычно используют при повыш. т-рах (50–80 °С); при этом увеличиваются коэф. диффузии ионов в фазе ионита.

В качестве сорбентов для И. х. могут использоваться нейтральные носители, пропитанные жидкими ионитами, т. е. несмешивающимися с водой орг. основаниями или к-тами, напр. триоктиламином, триоктилметиламмонием, алкиловыми эфирами алкилфосфорной к-ты. Разбавленные р-ры ионогенных ПАВ в сочетании с нейтральными гидрофобными носителями находят применение в ион-парной хроматографии (см. *Жидкостная хроматография*), к-рая отличается высокой эффективностью и большим числом варьируемых параметров для подбора оптим. селективности разделения.

Детектирование в И. х. осуществляют с помощью любого детектора, применяемого в жидкостной хроматографии (см. *Детекторы хроматографические*). Наиб. универсален для ионных соединений кондуктометр, на применении к-рого основан вариант И. х. – *ионная хроматография*.

И. х. применяется для разделения катионов металлов, напр. смесей лантаноидов и актиноидов, Zr и Hf, Mo и W, Nb и Ta; последние разделяют на анионитах в виде анионных хлоридных комплексов в р-рах соляной и плавиковой к-т. Щелочные металлы разделяют на катионитах в водных и водно-орг. средах, щел.-зем. и редкоземельные металлы – на катионитах в присут. комплексонов. Большое значение имеет автоматич. анализ смесей прир. аминокислот на тонкодисперсном сульфокатионите в цитратном буфере при повыш. т-ре. Аминокислоты детектируют фотометрически после их р-ции с нингидрином или флюориметрически после дериватизации фталевым альдегидом. Высокоэффективная И. х. (колонки, упакованные сорбентом с размером зерен 5–10 мкм, давление для прокачивания элюента до 10^7 Па) смесей нуклеотидов, нуклеозидов, пуриновых и пиримидиновых оснований и их метаболитов в биол. жидкостях (плазма крови, моча, лимфа и др.) используется для диагностики заболеваний. Белки и нуклеиновые к-ты разделяют с помощью И. х. на гидрофильных высокопроницаемых ионитах на основе целлюлозы, декстранов, синтетич. полимеров, широкопористых силикагелей; гидрофильность матрицы ионита уменьшает неспецифич. взаимод. биополимера с сорбентом. В препаративных масштабах И. х. используют для выделения индивидуальных РЗЭ, алкалоидов, антибиотиков, ферментов, для переработки продуктов ядерных превращений.

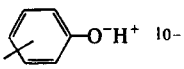
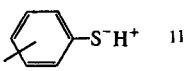
Лит.: Риман В., Уолтон Г., Ионообменная хроматография в аналитической химии, пер. с англ., М., 1973; Сенявин М. М., Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, М., 1980, Мархол М., Ионообменники в аналитической химии, пер. с англ., ч. 1–2, М., 1985, Остерман Л. А., Хроматография белков и нуклеиновых кислот, М., 1985.

В. А. Даванков

ИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ (сетчатые полиэлектролиты, ионообменные сорбенты, ионообменные полимеры), синтетич. орг. *иониты*. Твердые нерастворимые, ограниченно набухающие в р-рах электролитов и орг. р-рителях полимеры, способные к *ионному обмену* в водных и водно-орг. р-рах. По структуре – сетчатые полимеры (наз. матрицей, каркасом), содержащие ионогенные группы; последние способны диссоциировать на фиксированные (полимерные) ионы и эквивалентное число подвижных ионов противоположного знака – противоионы.

По знаку заряда обменивающихся ионов различают *катионообменные смолы*, *анионообменные смолы* и *амфотерные ионообменные смолы* (содержат одновременно кислотные и основные группы); к специфич. группе относят *селективные ионообменные смолы*, содержащие комплексообразующие группы, и *окислительно-восстановительные ионообменные смолы*, способные к изменению зарядов ионов. Ионогенные группы в И. с. могут быть одного типа (монофункциональные смолы) или разного (полифункциональные смолы); известны, напр., катионообменные смолы, содержащие группы COOH и SO_3H. В зависимости от способности ионогенных групп к диссоциации различают сильно-, средне- и слабокислотные (или основные) И. с. Два последних типа И. с. ионизируются только соотв. в щелочных и кислых средах (см. табл.).

КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ПО ИОНОГЕННЫМ ГРУППАМ

Катионообменная смола	Ионогенная группа	pK_a	Анионообменная смола	Ионогенная группа	pK_a
Сильнокислотная	$-SO_3^-H^+$	1–2	Сильноосновные	$-\overset{+}{N}R_3OH^-$, $N(R)_2C_2H_4OH^-$	1–2
Среднекислотная	$-P(O)(R)O^-H^+$	3–5	Средне- и слабоосновные (в зависимости от типа заместителей)		4–10
				$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$	
Слабокислотная	$-COO^-H^+$	5–7			
		10–11			
		11			

По структуре матрицы И. с. подразделяют на гелевые с микропорами мол. размеров и *макропористые ионообменные смолы*, размеры пор к-рых достигают неск. десятков нм в поперечнике.

Методы получения И. с.: поликонденсация или полимеризация мономеров, содержащих ионогенные группы; полимераналогичные превращ. – введение активных функц. групп в инертные сополимеры (в осн. полимеризац. типа). По сравнению с полимеризац. смолами И. с., полученные поликонденсацией, имеют менее однородную структуру, меньшие осмотич. стабильность и хим. стойкость, и для них характерны б. ч. частицы неправильной формы. Из слабо- и среднесшитых сополимеров получают лиофильные гели с микропорами (гелевые И. с.), из макропористых сополимеров – макропористые И. с.

Наиб. широко применяют сетчатые сополимеры, получаемые суспензионной сополимеризацией стирола, производных акриловой к-ты или винилпиридинов с диенами, напр. с дивинилбензолом, диэфирами акриловой к-ты и гликолей, диизопропенилбензолом, к-рые служат сшивающими агентами. Длинноцепные сшивающие агенты используют для синтеза макропористых И. с. Степень сшивания, зависящая от содержания диена, влияет на набухание И. с. в воде и орг. р-рителях, пористость, кинетику и избирательность ионного обмена, прочность и химстойкость. В пром. И. с. содержание дивинилбензола может составлять от десятых долей % до 30%. Иногда сшивание производят путем полимераналогичных превращ. малосшитых и линейных полимеров.

Выпускают И. с. в виде мелких гранул сферич. или неправильной формы, порошков, *мембран ионообменных*, волокон, стержней и др. изделий, композитов на основе

мелкоизмельченных ионитов и термопластичных связующих. Об осн. характеристиках И. с. и их применении см. *Иониты*.

Лит · Вулих А И, Ионообменный синтез, М, 1973; Полянский Н. Г, Горбунов Г В, Полянская Н. Л, Методы исследования ионитов, М, 1976, Зубакова Л Б, Тевлина А С, Даванков А Б., Синтетические ионообменные материалы, М, 1978, Кокотов Ю А, Иониты и ионный обмен, Л, 1980, Тулупов П Е, Стойкость ионообменных материалов, М., 1984.
А. Б. Пашков.

ИОНОСЕЛЕКТИ́ВНЫЕ ЭЛЕКТРО́ДЫ, электрохим. электроды, равновесный потенциал к-рых в р-ре электролита, содержащем определенные ионы, обратимо и избирательно зависит от концентрации этих ионов. На этом основании И. э. используют для определения концентрации (активности) разл. ионов в р-ре, а также для анализа и контроля процессов, протекание к-рых сопровождается изменением ионного состава р-ров. Разработка и применение И. э. для определения разл. ионов – осн. задача ионометрии (см. также *Потенциометрия*).

В большинстве случаев И. э. представляет собой устройство, осн. элементом к-рого является мембрана, проницаемая только для определенного иона. Между р-рами электролитов, разделенных мембраной, устанавливается стабильная разность потенциалов, к-рая алгебраически складывается из двух *межфазных скачков потенциала* и *диффузионного потенциала*, возникающего внутри мембраны (см. *Мембранный потенциал*). Измерение концентрации определяемого иона в принципе возможно по значению эдс гальванич. элемента, составленного из находящихся в контакте исследуемого и стандартиого р-ров, в каждый из к-рых погружены идентичные И. э., избирательно чувствительные к определяемому иону; концентрация этого иона в стандартном р-ре c_0 точно известна. Для практич. измерений гальванич. элемент составляют из И. э. и электрода сравнения (напр., хлорсеребряного), к-рые сначала погружают в стандартный, а затем в исследуемый р-р; разность соответствующих эдс равна E. Состав стандартного р-ра должен быть по возможности близок к составу измеряемого. Искомую концентрацию c вычисляют по ур-нию:

$$\lg c = \frac{zE}{\theta} + \lg c_0,$$

где z – *зарядовое число* иона, θ – изотермич. постоянная (при 25 °С она равна 58,5 мВ).

Различают И. э. с твердыми, жидкими и пленочными мембранами. Твердые мембраны создают на основе металлич. систем типа Ag – AgCl, Hg – Hg_2Cl_2, ионообменных смол, стекол разл. состава, моно- и поликристаллов труднорастворимых в воде солей. Селективность кристаллич. И. э. определяется способностью ионов под действием электрич. поля перемещаться в кристаллич. решетке по дефектам; стеклянные И. э. рассматривают как твердый электролит, к-рый может вступать в ионообменное взаимод. с исследуемым р-ром. Стеклянные И. э. обладают высокой чувствительностью к ионам H^+, Na^+, K^+, NH_4^+ и др., что позволяет проводить измерения, напр., pH в диапазоне от −2 до 14 при т-рах до 100–150 °С, измерения pNa – в диапазоне от −0,5 до 4 при т-рах до 100 °С, измерения pNH_4 – в диапазоне от 0 до 3,5 при т-рах до 80 °С (pNa и pNH_4 – отрицат. логарифмы концентраций Na^+ и NH_4^+ в моль/л). Монокристаллич. LaF_3-электрод – наиб. селективный по отношению к ионам F^-.

И. э. с жидкими мембранами создают на основе р-ров в орг. р-рителях ионообменных в-в (жидкие катиониты или аниониты) или нейтральных хелатных соед.; эти р-ры отделены от исследуемого водного р-ра пористыми перегородками. Селективность жидких мембран определяется, в первую очередь, избирательностью комплексообразования или ионного обмена между мембраной и р-ром. Примерами таких И. э. могут служить Ca^{2+}-электрод на основе р-ра кальциевых солей диэфиров фосфорной к-ты (напр., дидецилфосфата) и жидкостной электрод с одинаковой селективностью к ионам Ca^{2+} и Mg^{2+}, используемый для определения жесткости воды В И. э. с пленочными мембранами активными являются те же в-ва, что и в жидких мембранах, но они нанесены на полимерную матрицу, напр. поливинилхлоридную.

На практике мембрана И. э. проницаема не только для определяемого иона, но и для посторонних или мешающих (влияющих) ионов, однако селективность мембраны к определяемому и мешающим ионам различна и зависит от их концентрации. Поэтому И. э. характеризуют т. наз. коэф. электродной селективности и интервалом концентраций определяемого иона.

В настоящее время созданы И. э. для неск. десятков катионов и анионов; среди них F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, CN^-, CNS^-, NO_3^-, ClO_4^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, $RCOO^-$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}. Ag^+, Fe^{2+}, R_4N^+. Спец. типы И. э. позволяют определять концентрацию неионных в-в; таковы газочувствительные И. э, используемые для определения содержания в р-рах NH_3, CO_2, SO_2, H_2S и др. Газовый электрод включает И э. и электрод сравнения, контактирующие с небольшим объемом вспомогат. (приэлектродного) р-ра, к-рый отделен от исследуемого р-ра газовой прослойкой или гидрофобной газопроницаемой мембраной, напр. поливинилиденфторидной. В основе их действия лежат р-ции с участием газов (напр., $CO_2 + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$. Газ ($CO_2$, NH_3 или иной) распределяется между измеряемым и вспомогат. р-рами, образующиеся во вспомогат. р-ре ионы регистрируются И. э. Поскольку в большинстве используемых р-ций образуются ионы H^+, в газочувствит. электродах применяют в осн. стеклянные И. э.

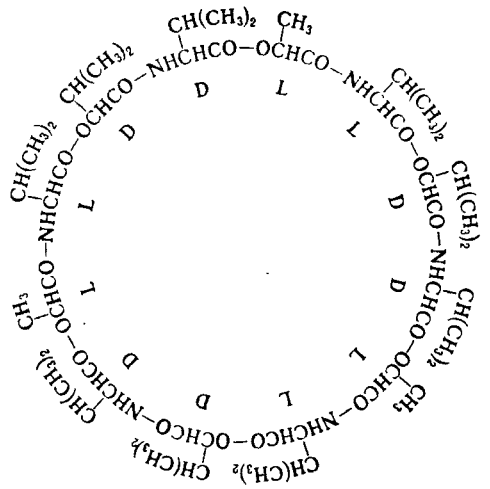
Для определения концентрации большого числа орг. соед. служат биоспецифичные И. э. – ферментные, иммуноферментные, бактериальные, микробные и др. В основе их действия лежат р-ции, катализируемые ферментами, к-рые превращ. неионное в-во (субстрат) в ион, определяемый соответствующим И. э. Обычно фермент используют в иммобилизованном состоянии непосредственно на мембране И. э., иногда – на отдельном носителе. Ферментные электроды позволяют определить концентрацию не только субстратов, но и в-в, являющихся ингибиторами или активаторами каталитич. р-ций.

И. э. находят применение в хим. анализе для изучения комплексообразования, ассоциации ионов и др.; в качестве детекторов при анализе в проточных системах, что особенно важно для автоматизации контроля производств. процессов; в медико-биол. исследованиях для определения ионного состава биол. сред, активности ионов внутри и вне клетки; для контроля загрязнений воздуха и окружающей среды (дождевой воды, снега, льда и т. п.); для анализа почв и почвенных р-ров, исследования ионных равновесий в морской воде и др.

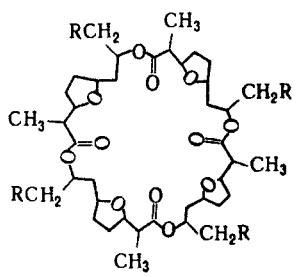
Лит Никольский Б П, Матерова Е А, Ионселективные электроды, Л, 1980, Физическая химия, под ред Б П Никольского, 2 изд, Л, 1987
Б. П. Никольский

ИОНОФО́РЫ (от *ионы* и греч. phorós – несущий), орг. в-ва, осуществляющие перенос катионов щелочных и щел.-зем. металлов или NH_4^+ через *мембраны биологические*. К И. относятся мн. антибиотики, напр. валиномицин (ф-ла I), нактины (II), энниатины (III), моненсин (IV), нигерицин (V), кальцимицин (VI), нек-рые макроциклич. полиэфиры (см., напр., ф-лу IV в ст. *Краун-эфиры*), *криптанды* (напр., VII) и нек-рые др. в-ва (в ф-лах I и III буквы D и L обозначают конфигурации амино- или гидроксикислот, в ф-лах IV–VI Me = CH_3, Et = C_2H_5). Валиномицин и энниатины относятся к группе *депсипептидов*. Нактины содержат остатки гидроксикислот и образуют группу ионофоров-депсидов (т. наз. макротетралидов).

В основе действия И. лежит их способность образовывать комплексы с транспортируемыми катионами. И. формирует мол. полость, в к-рой катион удерживается координац. связями с участием атомов О полярных групп, выстилающих пов-сть полости. При этом резко ослабляется взаимод. катиона с р-рителем и противоионами, а комплекс претерпевает конформац. перестройку, в результате к-рой его периферийная (внешняя) часть становится заполненной

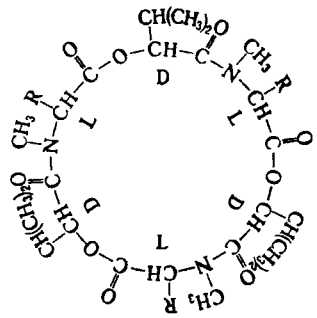


I



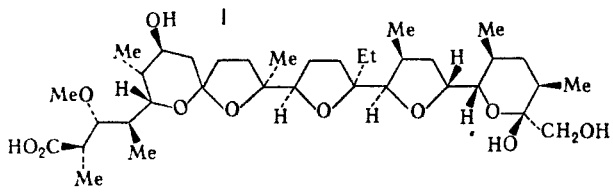
R=H или CH_3

II

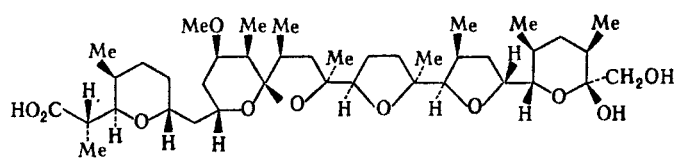


III

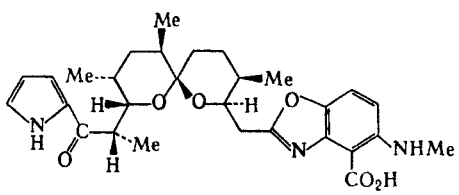
Энниатин	A	R	$-CH(CH_3)C_2H_5$
Энниатин	B	R	$-CH(CH_3)_2$
Энниатин	C	R	$-CH_2CH(CH_3)_2$
Бовericин		R	$-CH_2C_6H_5$



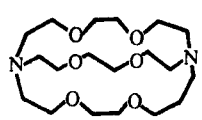
IV



V



VI



VII

OHCNH–L-Val–Gly–L-Ala–D-Leu–L-Ala–
–D-Val–L-Val–D-Val–L-Trp–D-Leu–L-Trp–
–D-Leu–L-Trp–D-Leu–L-Trp–$CONHCH_2CH_2OH$

VIII

преим. углеводородными радикалами. Это обеспечивает его р-римость в липидах.

Механизм переноса ионов обычно включает след. стадии. Вначале И., расположенный на пов-сти мембраны, взаимодействует с катионом, находящимся в водной фазе с одной стороны мембраны. Образующийся комплекс внедряется в мембрану и перемещается к др. ее стороне под действием электрич. поля или градиента концентрации, после чего комплекс диссоциирует. Катион вновь переходит в водную фазу (принцип подвижного переносчика).

Прир. И. часто характеризуются уникальной ионной избирательностью, что достигается строгим соответствием расположения атомов О лиганда размерам связанного иона. Напр., искусств. фосфолипидные мембраны, к-рые в нормальном состоянии одинаково непроницаемы для Na^+ и K^+, пропускают в присут. валиномицина 10^5 ионов K^+ на один ион Na^+. Для функционирования И. важно, чтобы углеводородные цепи липидов мембраны были в подвижном («жидком») состоянии; в противном случае комплексу не проникнуть через мембрану.

Иногда к И. относят также в-ва [напр., антибиотик грамицидин А (VIII; букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*), нек-рые белки нервных клеток], пронизывающие мембраны и образующие ион-проницаемые каналы (поры). Так, молекулы грамицидина А не перемещаются с одной стороны мембраны на другую, а встраиваются в мембрану в виде спирального димера с осевой полостью. Поскольку грамицидин А не диффундирует через мембрану, его ионопереносящая ф-ция не зависит от подвижности углеводородных цепей липидов.

В биохим. исследованиях И. используют для регуляции ионного транспорта через мембраны, в химии – для экстракции ионов и мембранного катализа, в технике – для создания ионселективных электродов. В связи с высокой токсичностью И.-антибиотики в медицине не применяются.

Лит.: Овчинников Ю. А., Иванов В. Т., Шкроб А. М., Мембраноактивные комплексоны, М., 1974.

В. Т. Иванов.

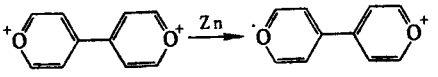
ИО́Н-РАДИКА́ЛЫ, частицы с неспаренным электроном и зарядом. По знаку заряда различают катион-радикалы (КР) и аион-радикалы (АР). И.-р. могут быть органическими и неорганическими.

Органические И.-р. Практически любая орг. молекула может образовывать как АР (при восстановлении), так и КР (при окислении). Относит. склонность к образованию КР или АР зависит от природы атомов, входящих в молекулу, и от особенностей ее строения. Напр., ароматич. тиоэфиры $ArSCH_3$ дают стабильные КР $ArSCH_3^{+\cdot}$ и АР $ArSCH_3^{-\cdot}$. Ароматич. амины преим. образуют КР $ArNR_2^{+\cdot}$, а ароматич. кетоны – АР $Ar_2CO^{-\cdot}$ (т. наз. кетилы).

Устойчивость И.-р. возрастает с увеличением степени делокализации неспаренного электрона. Наличие в молекуле электронодонорных групп (OR, NR_2, $CR{=}CR_2$ и др.) повышает стабильность КР, акцепторных (NO_2, CN, COOR, SO_2R, CF_3 и др.) – АР. Нек-рые соли И. р. выделены в твердом виде (см., напр., *Металлы органические*).

В газовой фазе И. р. образуются при электронном ударе, диссоциативной ионизации (см. *Масс-спектрометрия*), а также в условиях ион-циклотронного резонанса. Для жидкой фазы общий метод – электрохим. окисление или восстановление. АР получают также р-цией субстратов с сольватированным электроном или донорами электронов, в качестве к-рых используют щелочные и щел.-зем. металлы, др. орг. АР, орг. анионы и нек-рые соед. с низким потенциалом

ионизации. В качестве окислителей при получении КР используют H_2SO_4, к-ты Льюиса ($AlCl_3$, $SbCl_5$ и др.), PbO_2, $K_3[Fe(CN)_6]$, $NO^+ClO_4^-$, орг. катионы, орг. соед. с высоким сродством к электроиу (хиноны, тетрацианоэтилен и др.), стабильные радикалы, напр. ароксильные, нитроксильные, гидразильные. Иногда КР получают восстановлением, напр.:



Образованию И.-р. при взаимод. донора и акцептора электронов предшествует перенос заряда в донорно-акцепторном комплексе, чему способствует УФ облучение. И.-р.–интермедиаты мн. р-ций; образуются из субстратов в результате *одноэлектронного переноса*.

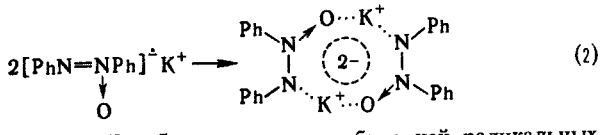
Для И.-р. характерны р-ции фрагментации, напр.:

$$CH_4^{+\cdot} \rightarrow CH_3^+ + H^\cdot,\ RH^{\dot-} \rightarrow R^- + H^\cdot,\ RH^{+\cdot} \rightarrow R^\cdot + H^+,$$

$$RHal^{\dot-} \rightarrow R^\cdot + Hal^-,\ CH_2{=}CHR^{+\cdot} \rightarrow CH_2{=}CH^+ + R^\cdot;$$

диспропорционирования (р-ция 1) и димеризации (р-ция 2):

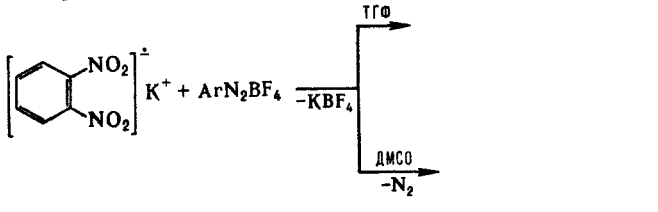
$$2[Ph_2C{=}CPh_2]^{\dot-}K^+ \xrightarrow[ТГФ]{} [Ph_2C{=}CPh_2]^{2-}2K^+ + Ph_2C{=}CPh_2 \quad (1)$$

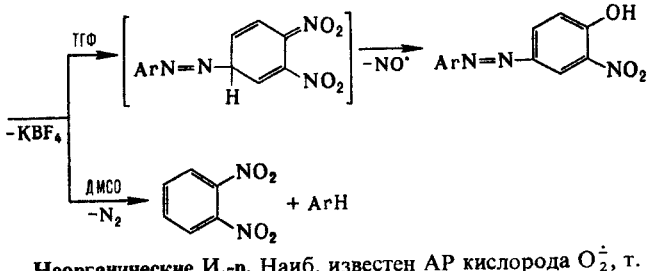


(2)

Р-ции (1) и (2) обусловлены рекомбинацией радикальных частиц, однако необходимое для этого сближенне двух И.-р. затрудияется их зарядовым расталкиванием. Последнее уменьшается, если И.-р. входит в состав ионной пары.

И.-р. способны вступать в гетеролитич. р-ции, в результате к-рых могут образовываться новые связи или происходить одноэлектронный перенос с регенерацией нейтральной орг. молекулы, напр.:





Неорганические И.-р. Наиб. известен АР кислорода $O_2^{\dot-}$, т. наз. супероксид-ион, входящий в состав KO_2 (см. *Калий*) и образующийся при его диссоциации в непротоногенном р-рителе, напр. бензоле, в присут. 18-краун-6-эфира. Образуется $O_2^{\dot-}$ также при электролизе O_2 и при одноэлектронном переносе типа:

$$Ar_2CO^{\dot-} + O_2 \rightarrow Ar_2CO + O_2^{\dot-}.$$

Супероксид устойчив в отсутствие протонов; является умеренно сильным восстановителем и очень слабым окислителем. Его окислит. способность возрастает в присут. сильных протонных к-т. Сильный нуклеофил, реагирует, напр., с ароматич. дисульфидами: $ArSSAr + O_2^{\dot-} \rightarrow ArSOO^\cdot + ArS^-$. Супероксид выступает как переносчик электрона в процессах дыхания, идущих с участием *супероксиддисмутазы*. Возможно, что в тканях под действием $O_2^{\dot-}$ нек-рые прир. антибиотики дают АР, далее превращающиеся в более активные противомикробные и канцеролитич. соед. Так, напр., объясняют образование реумицина из ксантотрицина.

АР $CO_2^{\dot-}$ получают электрохим. восстановлением CO_2 при потенциале -2 В или из формиат-иона по схеме:

$$Ti^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Ti^{4+} + HO^\cdot + HO^-$$

$$HO^\cdot + HCOO^- \rightarrow CO_2^{\dot-} + H_2O$$

Потенциал восстановления м. б. значительно снижен при использовании в качестве катализатора комплекса Ni с 1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом. Возможно, что $CO_2^{\dot-}$ образуется при фотосинтезе. $CO_2^{\dot-}$–восстановитель, напр.:

$$CH_3CONHBr + CO_2^{\dot-} \rightarrow CH_3CONH^\cdot + CO_2 + Br^-,$$

способен присоединяться по кратным связям:

$$R_2C{=}NOH + CO_2^{\dot-} \rightarrow R_2C(COO^-)NHO^\cdot$$

Перспективное св-во $CO_2^{\dot-}$–его способность превращаться в CO, что позволяет получать последний из CO_2.

АР $SO_4^{\dot-}$ образуется при фотолизе и термолизе р-ров персульфатов или при добавлении к ним солей переходных металлов в низких степенях окисления, напр.:

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow SO_4^{\dot-} + SO_4^{2-} + M^{(n+1)+}$$

M–металл

Наиб. эффективна смесь солей Fe^{2+} и Cu^+. С орг. соед. $SO_4^{\dot-}$ обычно дает КР, напр., $ArH + SO_4^{\dot-} \rightarrow ArH^{+\cdot} + SO_4^{2-}$. Атом H при этом обычно не отщепляется.

Лит.: Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю., «Успехи химии», 1979, т. 48, в. 11, с. 1968–2006; *их же*, «Химия гетероцикл. соединений», 1980, № 8, с. 1011–29; Росси Р. А., де Росси Р. Х., Ароматическое замещенне по механизму $S_{RN}1$, пер. с англ., М., 1986; Тодрес З. В., Ион-радикалы а органическом синтезе, М., 1986; Julliard M., Chanon M., «Chem. Rev.» 1983, v. 83, № 4, p. 425–506.

З. В. Тодрес.

ИО́Н-ЦИКЛОТРО́ННЫЙ РЕЗОНА́НС, см. *Масс-спектрометрия.*

ИО́НЫ (от греч. ión–идущий), одноатомные или многоатомные частицы, несущие электрич. заряд, напр. H^+, Li^+, Al^{3+}, NH_4^+, F^-, SO_4^{2-}. Положительные И. называют **катионами** (от греч. katión, буквально–идущий вниз), отрицательные–**анионами** (от греч. anion, буквально идущий вверх). В своб. состоянии существуют в газовой фазе (в плазме). Положительные И. в газовой фазе можно получить в результате отрыва одного или неск. электронов от нейтральных частиц при сильном нагреве газа, действии электрич. разряда, нонизирующих излучений н др. Поглощаемую при образовании однозарядного положит. И. энергию называют первым потенциалом ионизации (или первой энергией ионизации), для получения двухзарядного И. из однозарядного затрачивается вторая энергия ионизации и т. д. Отрицат. И. образуются в газовой фазе при присоединении к частицам своб. электронов, причем нейтральные атомы могут присоединять не более одного электрона; отрицат. многозарядные одноатомные И. в индивидуальном состоянии не существуют. Выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральной частице энергия наз. сродством к электрону. В газовой фазе И. могут присоединять нейтральные молекулы и образовывать *ион-молекулярные комплексы*. См. также *Ионы в газах*.

В конденсир. фазах И. находятся в ионных кристаллич. решетках и ионных расплавах; в р-рах электролитов имеются сольватир. И., образовавшиеся в результате электролитич. диссоциации растворенного в-ва. В конденсир. фазе И. интенсивно взаимодействуют (связаны) с окружающими их частицами – И. противоположного знака в кристаллах и в расплавах, с нейтральными молекулами – в р-рах. Взаимод. происходит по кулоновскому, ион-дипольному, донорно-акцепторному механизмам. В р-рах вокруг И. образуются сольватные оболочки из связанных с И. молекул р-рителя (см. *Гидратация, Сольватация*). Представление об И. в кристаллах – удобная идеализир. модель, т. к. чисто ионной связи никогда не бывает. напр. в кристаллич. NaCl эффективные заряды атомов Na и Cl равны соотв. приблизительно +0,9 и −0,9. Св-ва И. в конденсир. фазе значительно отличаются от св-в тех же И. в газовой фазе. В р-рах существуют отрицательные двухзарядные одноатомные И. S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}.

В конденсир. фазе имеется множество разл. многоатомных И.– анионы кислородсодержащих к-т, напр. NO_3^-, SO_4^{2-}, комплексные И., напр. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, кластерные И. $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ и др. (см. *Кластеры*), И. *полиэлектролитов* и др. В р-ре И. могут образовывать *ионные пары*.

Термодинамич. характеристики – $\Delta H^0_{обр}$, S^0, $\Delta G^0_{обр}$ индивидуальных И. известны точно только для И. в газовой фазе. Для И. в р-рах при эксперим. определении всегда получают сумму значений термодинамич. характеристик для катиона и аниона. Возможен теоретич. расчет термодинамич. величин индивидуальных И., но его точность пока меньше точности эксперим. определения суммарных значений, поэтому для практич. целей пользуются условными шкалами термодинамич. характеристик индивидуальных И. в р-ре, причем обычно принимают величины термодинамич. характеристик H^+ равными нулю.

Осн. структурные характеристики И. в конденсир. фазе – радиус и координац. число. Было предложено много разл. шкал радиусов одноатомных И. Часто используются т. наз. физ. радиусы ионов, найденные К. Шенноном (1969) по эксперим. данным о точках минимума электронной плотности в кристаллах. Координац. числа одноатомных И. в осн. лежат в пределах 4–8.

И. участвуют во множестве разнообразных р-ций. Часто бывают катализаторами, промежут. частицами в хим. р-цнях, напр. при *гетеролитических реакциях*. Обменные ионные р-цин в р-рах электролитов обычно протекают практически мгновенно. В электрич. поле И. переносят электричество: катионы – к отрицат. электроду (катоду), анионы – к положительному (аноду); одновременно происходит перенос в-ва, к-рый играет важную роль в *электролизе*, при *ионном обмене* и др. процессах И. играют важную роль в геохим. процессах, хим. технологии, а также в процессах в живом организме (напр., функционирование биол. мембран, проводимость нервных импульсов, физ.-хим. св-ва белков и т. п.) и др.

Об орг. ионах см. *Карбкатионы* и *Карбанионы*. См. также *Аммоний-катионы*, *Гидрид-ион*, *Гидроксид-анион*, *Гидроксоний-ион*, *Протон* и др.

Лит Современная кристаллография, т 2, М, 1979, Смирнов Б М., Комплексные ионы, М 1983, Крестов Г А., Термодинамика ионных процессов в растворах, 2 изд Л, 1984, Киперт Д, Неорганическая стереохимия, пер с англ, М, 1985

С И Дракин.

ИОНЫ В ГАЗАХ, образуются в заметных концентрациях при высоких т-рах, а также при воздействии на газ фотонами или быстрыми частицами Играют существенную, а зачастую и определяющую роль в радиац. химии, плазмохимии, лазерной хнмии, физико-химин верх. слоев атмосферы, межпланетного пространства и космоса, а также в ядерной технике и в условиях мощного энергетич. воздействня.

Элементарные процессы образования И. в г. Взаимод. нейтральных частиц с потоком быстрых электронов (электронный удар) приводит к образованию положит. ионов, если энергия электронов E_e равна или превышает потенциал ионизацин I нейтральной частицы А (атома, молекулы): $A + e \rightarrow A^+ + 2e$. При $E_e > I$ с ростом E_e вероятность процесса растет вначале линейно, достигает максимума в области значений E_e, соответствующих 3–5 I, а затем плавно уменьшается. В максимуме сечение ионизации σ_i, определяемое как эффективная площадь поперечного сечения нейтральной i-й частицы, в к-рое должен попасть электрон, чтобы произошла ионизация, составляет обычно 0,2–0,5 от газокинетич. сечения, т. е. определяется фактически геом. размерами ионизуемых частиц. При дальнейшем увеличении E_e различия в величине σ_i для разных атомов и молекул сглаживаются, и при достаточно больших значениях E_e величина σ_i определяется гл. обр. числом электронов в ионизируемой частице. Зная σ_i, можно рассчитать кол-во ионов N_i, образующихся в слое газа толщиной d в единицу времени при прохождении через него потока электронов N_e. Для «оптически тонкого» слоя, когда длина своб. пробега электронов в газе $d_n \gg d$, $N_i = \sigma_i n d N_e$, где n – концентрация ионизируемых частиц.

При взаимод. электронов с молекулами наряду с образованием мол. ионов возможна и диссоциативная ионизация с образованием осколочных ионов, напр.: $H_2 + e \rightarrow H^+ + H + 2e$. Такой процесс становится возможным, когда E_e достигает нек-рой пороговой величины. В приведенном примере эта величина (потенциал появления иона H^+) равна сумме потенциала ионизации атома H $I(H) = 13{,}6$ эВ и энергии диссоциации $D(H–H) = 4{,}5$ эВ и составляет 18,1 эВ. Однако поскольку, согласно принципу Франка – Кондона, с наиб. вероятностью происходят вертикальные квантовые переходы, при к-рых не изменяется расстояние между атомами в молекуле, энергия, необходимая для диссоциативной ионизации, часто оказывается больше пороговой величины. Так, для образования H и H^+ из низшего колебат. уровня основного электронного состояния $^1\Sigma_g$ H_2 необходимо возбудить молекулу в состояние $^2\Sigma_u$, энергия к-рого превышает порог ионизации на 10–14 эВ (см. рис.). Избыточная энергия

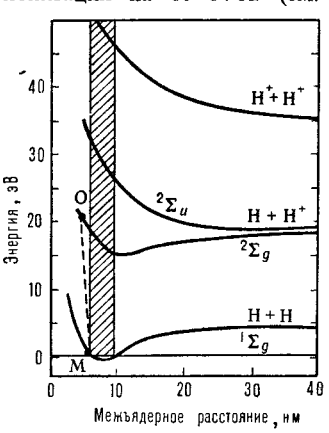


Рис 1 Кривые потенциальной энергии молекулы H_2 Заштрихованной полосой показаны границы вертикальных (франк-кондоновских) переходов из основного состояния $^1\Sigma_g$ в возбужденные $^2\Sigma_g$ и $^2\Sigma_u$ Пунктирная линия МО – невертикальный переход

переходит в кинетич. энергию частиц H и H^+. Существенно меньше вероятность «невертикального» перехода в состояние $^2\Sigma_g$, приводящего к образованию медленных частиц. Т. обр., при диссоциативной ионнзации электронным ударом возможно образование «горячих» частиц, чего не происходит при образовании атомарных и мол. ионов.

При диссоциативной ионизации многоатомных молекул избыточная энергия перераспределяется по степеням свободы таким образом, что разрыв хим. связи происходит по наиб. слабой из них и положит. заряд оказывается, как правило, у осколка с наим. потенциалом ионизации.

При столкновении электронов с атомамн и молекулами возможно образование не только положнтельных, но и отрицат. ионов. Для этого необходимо, чтобы частицы обладали положит. сродством к электрону и чтобы избыток энергии, возникающий в частице после захвата электрона, был отдан системе прежде, чем пронзойдет диссоциация на электрон и исходную частицу. При прилипании электрона к

атому избыточная энергия, равная сумме кинетич. энергии электрона и сродства атома к электрону, м. б. испущена в виде кванта света (радиац. процесс) либо передана при столкновении третьей частице (или пов-сти). Вероятность W_r радиац. процесса типа $A + e \to A^- + h\nu$ (ν – частота испускаемого кванта света, h – постоянная Планка) при энергии $E_e \approx 10$ эВ равна $\sim 10^{-7}$ и изменяется в первом приближении пропорционально $1/\sqrt{E_e}$. Вероятность W_t передачи энергии возбуждения третьей частице пропорциональна концентрации таких частиц и зависит от их природы. Во всех случаях сечение прилипания электрона к атомам существенно меньше газокинетич. сечения, в отличие от сечений ионизации при образовании положит. И. в г.

Существенно бо́льшими сечениями обладают процессы образования отрицат. ионов многоатомных частиц. Это объясняется тем, что возбужденная многоатомная частица может быстро диссоциировать:

$$XY + e \to [(XY^-)]^* \to X + Y^-$$

либо перераспределять энергию возбуждения по внутр. степеням свободы с образованием относительно долгоживущего состояния, способного стабилизироваться в столкновениях:

$$XY + e \to [(XY^-)]^* \xrightarrow{M} XY^-$$

(M – третья частица). В последнем случае наблюдаются исключительно большие сечения в узком диапазоне энергий E_e. Так, сечение прилипания электронов к SF_6 имеет чрезвычайно узкий максимум при энергиях электронов порядка kT, равный $1{,}4 \cdot 10^{-14}$ см^2 (k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра).

При достаточно больших значениях E_e возможна т. наз. полярная диссоциация молекул без захвата электрона: $XY + e \to X^+ + Y^- + e$.

Фотоионизация происходит с определенной вероятностью, когда фотон взаимод. с молекулой или атомом и энергия фотона $E_{h\nu}$ равна или превышает потенциал ионизации молекулы или атома: $A + h\nu \to A^+ + e$. Зависимость сечения процесса от энергии $E_{h\nu}$, в отличие от ионизации электронным ударом, имеет резкие максимумы при $E_{h\nu} = I_i$, где I_i ($i = 1, 2, \ldots$) – первый, второй и т. д. потенциалы ионизации атома или молекулы. При $E_{h\nu} > I_1$ возможны также диссоциативная фотоионизация с образованием двухзарядных ионов: $A + h\nu \to A^{2+} + 2e$. Образование двухзарядных ионов обычно имеет место при выбивании «первичного» электрона из внутренней, напр., K-оболочки атома и переходе электрона из расположенной выше по энергии L-оболочки, что сопровождается испусканием рентгеновского кванта или «вторичного» электрона (Оже-электрона; см. *Рентгеновская спектроскопия*). Фотоионизация возможна и при $E_{h\nu} \ll I$; в этом случае она носит многоступенчатый (многофотонный) характер (см. *Многофотонные процессы*).

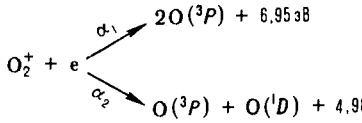
Ионизация при соударениях тяжелых частиц. Зависимость сечения процессов типа $A + B \to A + B^+ + e$; $A^+ + B \to A^+ + B^+ + e$ от энергии E относит. движения частиц A и B имеет такой же характер, как и при ионизации электронным ударом. Однако энергетич. масштаб существенно иной: сечение ионизации достигает максимума в области энергий порядка десятков кэВ и остается большим до энергий ~ 1 МэВ. Как и при электронном ударе, в максимуме зависимости сечение ионизации $\sigma(E)$ сравнимо с газокинетич. сечением соударения, а скорость относит. движения частиц сравнима со скоростью орбитального движения электронов в атоме или молекуле. Ионизация может происходить и за счет энергии возбуждения сталкивающихся частиц либо энергии хим. р-ции. Примером является ионизация Пеннинга $A^+ + B \to A + B^+ + e$ с участием возбужденных частиц A*, энергия к-рых превышает потенциал ионизации частиц B. Энергия хим. р-ции может эффективно приводить к ионизации частиц продуктов, напр. в пламенах $CH + O \to CHO^+ + e$; $N + O \to NO^+ + e$. В результате тепловой эффект таких р-ций близок к нулю (для первой из приведенных р-ций) или существенно снижается (для второй р-ции он составляет +2,75 эВ). Для р-ций типа $K + Cl \to K^+ + Cl^-$ тепловой эффект равен разности потенциала ионизации и сродства к электрону электроотрицат. частицы; для приведенной р-ции это всего лишь +0,72 эВ. Заметный вклад в снижение теплового эффекта р-ций может вносить и сродство к протону (к-рое для NH_3, напр., составляет 9,4 эВ), а также энергия связи других ионов, образующих утяжеленные или кластерные ионы (напр., $O_2^+ \cdot O_2$, $Ar^+ \cdot Ar$).

Рекомбинация И. в г. Процессы типа $A^+ + B^-$ либо $AB^+ + e \to A + B$ в общем случае протекают со скоростью, характерной для бимолекулярных р-ций и определяемой выражением:

$$-\frac{d[A^+]}{dt} = -\frac{d[B^-]}{dt} = \alpha[A^+][B^-],$$

где t – время, $[A^+]$ и $[B^-]$ – концентрации положит. и отрицат. ионов (в см$^{-3}$), α – т. наз. коэф. рекомбинации (в см$^3 \cdot$с$^{-1}$). Величина α меняется в широких пределах (от 10^{-6} до 10^{-14}) в зависимости от характера процесса и природы участвующих в нем частиц. Наиб. медленной является радиац. рекомбинация, при к-рой энергия рекомбинации превращ. в энергию фотонов. В таких процессах участвуют, как правило, разноименно заряженные атомарные ионы A^+ и B^- либо атомарный ион и электрон: $A^+ + e \to A + B + h\nu$. Радиац. рекомбинация тепловых частиц (с энергией порядка kT) и электронов происходит очень медленно, $\alpha < 10^{-14}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$. С существенно большими значениями α протекает рекомбинация с участием разноименно заряженных атомарных ионов (нейтрализация), приводящая к образованию нейтральных атомов в возбужденных состояниях. Так, для р-ции $H^+ + H^- \to H^* + H$ макс. значение α достигается при образовании возбужденного атома H* с главным квантовым числом $n = 3$ ($\alpha_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$ при 250 К).

Еще более распространена диссоциативная рекомбинация, в к-рой участвуют двухатомные и многоатомные ионы, включая ионные кластеры. Процессы этого типа обладают наиб. высокими значениями α, лежащими в области $10^{-8} - 10^{-6}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$. Механизм диссоциативной рекомбинации двухатомной молекулы можно представить последовательностью процессов: $X_2^+ + e \to (X_2^*) \to X^* + X +$ кинетич. энергия. При захвате электрона положит. ионом образуется возбужденная молекула X_2^*, распадающаяся с образованием атомов в возбужденном и основном состояниях, к-рые обладают избыточной кинетич. энергией («горячие» атомы). Поскольку переход $X_2^* \to X^* + X$ происходит очень быстро (за время одного колебания, равное $\sim 10^{-13}$ с), вероятность диссоциативной рекомбинации по порядку величины близка к единице, а $\alpha \approx 10^{-8} - 10^{-7}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$. Типичный пример диссоциативной рекомбинации двухатомных ионов:



При комнатной т-ре $\alpha_1 = 3 \cdot 10^{-8}$, $\alpha_2 = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$.

Для рекомбинации с участием многоатомных ионов и, в частности, ионных кластеров α могут иметь значения $\sim 10^{-6}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$. Так, рекомбинация кластеров $H_3O^+ \times (H_2O)_5 + e \to$ продукты, происходящая при «т-ре» заряженных частиц 205 К, характеризуется $\alpha = (5-10) \times 10^{-6}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$. Важная особенность рекомбинации с участием ионных кластеров – рост α с увеличением числа молекул в кластере.

Описанные процессы рекомбинации имеют место при невысоких давлениях (не более неск. сотен Па). Их вероятность обусловлена эффективностью способов отбора

избыточной энергии, выделяющейся при рекомбинации. Поэтому если у частицы появляются дополнит. возможности отдать избыточную энергию, вероятность рекомбинации возрастает. Такие условия возникают при повыш. давлениях, когда в пределах сферы взаимного притяжения зарядов ускоряющиеся ионы могут сталкиваться с нейтральными частицами и передавать им часть энергии.

При больших давлениях (атмосферном и выше) коэф. рекомбинации разноименно заряженных ионов м. б. выражен через их подвижности μ^+ и μ^-: $\alpha = 4\pi e(\mu^+ + \mu^-)$, что подтверждается эксперим. значениями $\alpha \sim 10^{-6}$ см$^3 \cdot$с$^{-1}$. При низких концентрациях ионов и низких давлениях повышается вероятность рекомбинации зарядов на стенке сосуда. Если длина своб. пробега иона больше или соизмерима с размерами сосуда, время жизни иона в отсутствие электрич. и магнитного полей определяется только временем его пробега между стенками. При меньших длинах своб. пробега время жизни $\tau_g \approx x^2/2D$, где x – расстояние между стенками, D – коэф. диффузии. Если концентрации положит. и отрицат. ионов (или электронов) одинаковы, их диффузия происходит с одинаковой скоростью (т. наз. амбиполярная диффузия). Коэф. амбиполярной диффузии определяется средним значением подвижности диффундирующих частиц: $D = (RT/e)\mu$, где $\mu = \mu^+\mu^-/\mu^+ + \mu^-$, R – газовая постоянная.

Знание скоростей образования и гибели заряженных частиц позволяет определить их стационарную концентрацию в системе. В случае гомогенной квадратичной гибели по р-ции $A^+ + B^- \rightarrow$ продукты стационарные концентрации $[A^+]$ и $[B^-]$ равны $\sqrt{q(\alpha)}$; в случае диффузионной гибели на стенке они равны $q\tau_g$, где q – скорость ионизации (в см$^{-3} \times$ с$^{-1}$).

Роль ионов в различных процессах. Важная роль И. в г. в радиац. химии обусловлена их высоким радиац. выходом, равным 3–4 парам ионов на 100 эВ поглощенной энергии, и участием в разл. *ионно-молекулярных реакциях*, к-рые характеризуются большими скоростями и при не слишком больших мощностях дозы излучения успевают пройти прежде, чем произойдет рекомбинация. Так, при мощностях дозы 10^{16} эВ$\cdot$см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$, типичных для газофазного радиолиза, время жизни иона до рекомбинации $\tau_n \approx 6\cdot10^{-5}$ с, тогда как характерное время р-ции $A^+ + B \rightarrow$ продукты при $[B] = 2{,}5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ $\tau_i \approx 4\cdot10^{-10}$ с. Величины τ_r и τ_i становятся равными при уменьшении [B] на 5 порядков либо при увеличении мощности дозы на 10 порядков. Поэтому практически любые радиационно-хим. процессы с участием ионов протекают в такой последовательности: ионизация – ионно-молекулярная р-ция – рекомбинация (причем в рекомбинации принимают участие не только вторичные ионы, но и ионы более глубоких поколений). Образовавшиеся при рекомбинации активные частицы (радикалы, атомы, возбужденные частицы) в свою очередь участвуют в хим. превращениях, давая конечные продукты радиолиза. Основными ионно-молекулярными р-циями в радиац. химии газов являются переход тяжелой частицы (протона) и перезарядка (недиссоциативная или диссоциативная).

При фотохим. р-циях И. в г. могут играть заметную роль только в далекой (коротковолновой) УФ области (см., напр., описанные ниже ионные процессы в земной атмосфере). В плазме электрич. разряда участие И. в г. в хим. р-циях незначительно, т. к., напр., в плазмохим. реакторах т-ра электронов составляет 10^3–$2\cdot10^4$ К, что соответствует энергии E_e 0,1–2 эВ. Такая энергия достаточна для возбуждения молекул либо их диссоциации, но ионизировать газ способна лишь очень малая доля электронов. Напр., в тлеющем разряде в водороде при давлении 10–100 Па и плотности тока 10^{-1} А$\cdot$см^2 концентрация атомов Н м. б. доведена почти до 100%, а степень ионизации при этом будет менее 1%. В несамостоят. электрич. разрядах, где ионизация газа осуществляется внеш. источником, процессы с участием И. в г. могут играть практически такую же роль, что и в радиационно-хим. превращениях.

При высоких т-рах в условиях термодинамич. равновесия степень ионизации газа приближенно определяется ф-лой Саха:

$$\frac{[A^+][e]}{[A]} = \frac{2S^+}{S}(m_e kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}\exp(-I/kT),$$

где $[A^+]$, [e], [A] – концентрации соответствующих частиц, S^+ и S – статистич. веса A^+ и A, m_e – масса электрона, I – потенциал ионизации нейтральной частицы в основном состоянии. В пламенах могут наблюдаться сверхравновесные концентрации заряженных частиц порядка 10^{10}–10^{11} см$^{-3}$. Степень ионизации пламени и его электрич. проводимость м. б. повышены введением частиц с малым потенциалом ионизации либо частиц, ионизация к-рых облегчается за счет энергии хим. р-ции. Так, добавки щелочных металлов используются, напр., в магнитогидродинамич. преобразователях тепловой энергии в электрическую.

Высокий разогрев и вызванная им сильная ионизация воздуха возникают при прохождении через атмосферу метеорных тел, ракет и спутников.

Ионы в атмосфере Земли и Солнца. В разных слоях земной атмосферы ионизация обусловлена действием источников разной мощности: в приземном слое – это излучение радиоактивных изотопов земной коры, в тропосфере и нижней стратосфере (0–25 км) – космич. лучи, в ионосфере (65–600 км) – коротковолновое УФ излучение Солнца. Наиб. вклад в ионизацию земной атмосферы вносит поток УФ излучения с длинами волн короче 103 нм, к-рый поглощается на высотах 100–300 км, ионизируя в осн. O, N_2, O_2. На высоте ~ 300 км абс. максимум дневной концентрации заряженных частиц (гл. обр. O^+ и e) составляет $\sim 10^6$ см$^{-3}$. Концентрация электронов здесь зависит от скорости ионно-молекулярных р-ций, превращающих атомарные ионы O^+, практически иерекомбинирующие, в быстро рекомбинирующие молекулярные ионы O_2^+ и NO^+: $O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$; $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$. На высотах 100–150 км преобладают ионы NO^+ и O_2^+, а ниже 90 км начинается образование ионных кластеров и отрицат. ионов, так что на высотах ниже 65–70 км днем электроны практически отсутствуют.

Процессы с участием заряженных частиц определяют не только состав и концентрацию ионов, но оказывают заметное влияние на содержание нейтральных активных частиц в атмосфере. Так, измеиение скорости образования ионов в стратосфере приводит к изменению скорости образования оксидов азота, разрушающих стратосферный озон. На высотах 80–90 км ионизация O_2 и р-ция O_2^+ с H_2O приводят к образованию H и OH. При рекомбинации мол. ионов в ионосфере рождаются возбужденные и невозбужденные «горячие» атомы (обладающие избыточной кинетич. энергией).

Важным процессом в солнечной атмосфере с участием ионов является образование непрерывного солнечного спектра излучения в видимой области. Это излучение испускается при поглощении фотонов, поступающих из внутр. слоев Солнца, ионами H^- (сродство к электрону 0,755 эВ).

Лит.: Смирнов Б. М., Ионы и возбужденные атомы в плазме, М., 1974; Месси Г., Отрицательные ионы, пер. с англ., М., 1979; Брасье Г., Соломон С., Аэрономия средней атмосферы, пер. с англ., Л., 1987.

И. К. Ларин, В. Л. Тальрозе.

ИОЦИЧА РЕАКЦИЯ, синтез алкинилмагнийгалогенидов (реактивов Иоцича) взаимод. ацетилена или его производных с магнийорг. соединением:

$$RC{\equiv}CH + R'MgHal \rightarrow RC{\equiv}CMgHal + R'H$$

Hal = Cl, Br, I

Р-цию обычно осуществляют в среде диэтилового эфира или ТГФ при интенсивном перемешивании и использовании, как правило, C_2H_5MgBr. Электроноакцепторные заместители в производных ацетилена способствуют протеканию р-ции.

Этинилмагнийбромид находится в равновесии с ацетиленом и димагниевым производным:

$$2HC{\equiv}CMgBr \rightleftarrows C_2H_2 + BrMgC{\equiv}CMgBr$$

Равновесие сдвигается влево при проведении р-ции в ТГФ или бензоле в атмосфере ацетилена при повыш. давлении и т-ре ок. −20 °С. Димагнийдибромацетилен получают пропусканием ацетилена в эфирный р-р этилмагнийбромида.

Реактивы Иоцича вступают в р-ции, характерные для магнийорг. соед. (см. *Гриньяра реакция*), но обладают меньшей реакц. способностью, чем реактивы Гриньяра. Реактивы Иоцича широко используют в синтезе ацетиленовых углеводородов, а также прир. соед., напр. витамина А, каротиноидов и стероидных гормонов.

Р-ция открыта Ж. И. Иоцичем в 1902.

Лит.: Бергельсон Л. Д., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 4, М., 1956, с. 7–158, Иоффе С. Т., Несмеянов А. Н., в кн.: Методы элементоорганической химии. Магний. Бериллий. Кальций. Стронций. Барий, под ред. А. Н. Несмеянова и К. А. Кочешкова, М., 1963, с. 42–44. *Е. Г. Тер-Габриэлян.*

ИПРИ́Т (β,β′-дихлордиэтилсульфид, Эйч-Ди, HD) $S(CH_2CH_2Cl)_2$, мол. м. 159,08, бесцв. маслянистая жидкость с запахом чеснока или горчицы (техн. И. имеет коричневую окраску); т. пл. 14,5 °С, т. кип. 217 °С (с разл.); d_4^{20} 1,2741; n_D^{20} 1,5293; η 4,4 мПа·с; ур-ние температурной зависимости давления пара (в мм рт. ст.): $\lg p = 8{,}3937 - 3734/T$ (273–313 К); летучесть 0,6 мг/л; плохо раств. в воде (0,08% при 20 °С), хорошо – в орг. р-рителях.

Химически устойчив, разлагается при т-ре выше 170 °С. Реагирует с нуклеоф. реагентами (NuH) по схеме:

$$S(CH_2CH_2Cl)_2 + 2NuH \rightarrow S(CH_2CH_2Nu)_2 + 2HCl$$

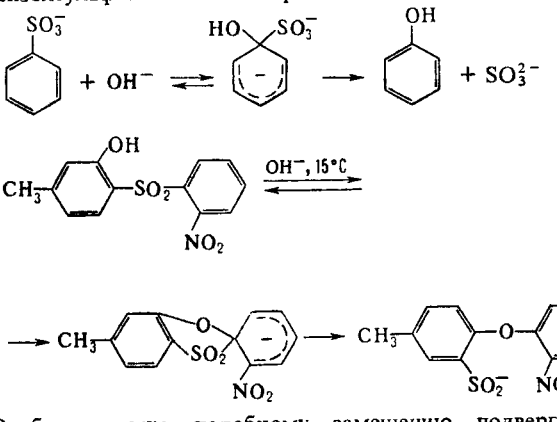
В неводных средах параллельно может происходить дегидрохлорирование с образованием дивинилсульфида. Медленно гидролизуется водой (в насыщ. водном р-ре за 2 ч при 20 °С на 99%). Легко реагирует в неводных средах с тиосульфатами, солями карбоновых к-т, алкоголятами и фенолятами щелочных металлов с образованием нетоксичных продуктов. Окисляется до сульфоксида и сульфона. Сильные окислители (напр., гипохлориты щелочных и щел.-зем. металлов, хлорамины) вызывают полную деструкцию молекулы И. и могут использоваться для его дегазации.

И. получают взаимод. тиодигликоля $S(CH_2CH_2OH)_2$ с HCl, этилена с хлоридами серы (напр., SCl_2, S_2Cl_2), а также р-цией винилхлорида с H_2S или β-хлорэтилмеркаптаном.

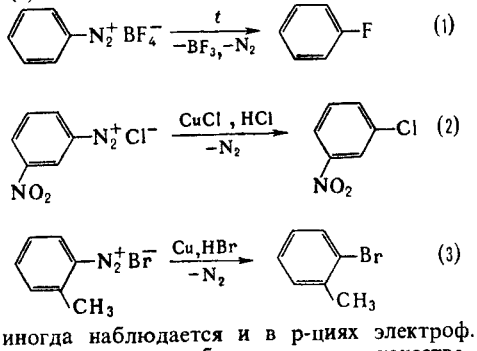
По зарубежным данным, И. является ОВ. Он обладает разносторонним физиол. действием. Общее отравление организма обусловлено нарушениями углеводного обмена и биоэнергетич. процессов из-за угнетения ипритом фермента гексокиназы. Кожно-нарывное действие И. проявляется вследствие его способности алкилировать структурные белки клеточных мембран, изменяя их проницаемость. Алкилирующим действием И. объясняются также его мутагенные св-ва. И. поражает организм в виде пара, аэрозоля и капель при любых видах аппликации. Миним. доза, вызывающая образование нарывов на коже, составляет 0,1 мг/см². Легкие поражения глаз наступают при концентрации 0,001 мг/л и экспозиции 30 мин. Смертельная доза при действии через кожу 70 мг/кг (скрытый период действия до 12 ч и более). Смертельная концентрация при действии через органы дыхания в течение 1,5 ч – ок. 0,015 мг/л (скрытый период 4–24 ч). Впервые И. был применен Германией как ОВ в 1917 у бельгийского города Ипр (отсюда назв.). Защита от И. – противогаз и ср-ва защиты кожи. *В. И. Емельянов.*

И́ПСО-ЗАМЕЩЕ́НИЕ (от лат. ipse – сам, самый), вариант замещения в ароматич. ряду, характеризующийся заменой присутствующего в молекуле заместителя на др. группу. Замещение водорода не рассматривается как И.-з., хотя обратный случай, т. е. замена к.-л. группы на водород, относят к этой р-ции. И.-з. может протекать по разл. механизмам.

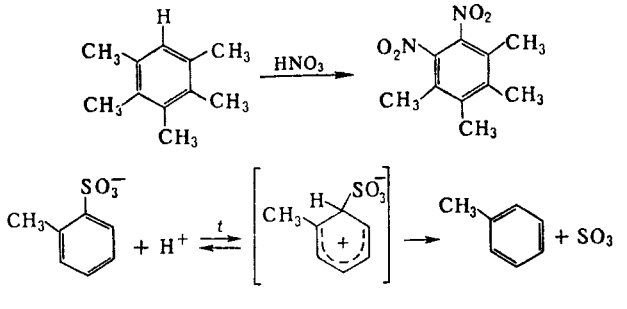
К наиб. распространенному случаю И.-з. относят р-ции нуклеоф. замещения, протекающие чаще всего с образованием в качестве интермедиатов анионных σ-комплексов. Так, напр., И.-з. происходит при синтезе фенола из бензолсульфокислоты или при *Смайлса перегруппировке*:



Особенно легко подобному замещению подвергаются ониевые группы (диазониевая, галогениониевая и др.), т. к. в качестве уходящей группы выступает нейтральная молекула, напр. в р-циях Бальца–Шимана (1), Зандмейера (2) и Гаттермана (3):



И.-з. иногда наблюдается и в р-циях электроф. замещения, протекающих с образованием в качестве интермедиатов катионных σ-комплексов, напр. при нитровании производных бензола, протодесульфировании арилсульфокислот и др., напр.:

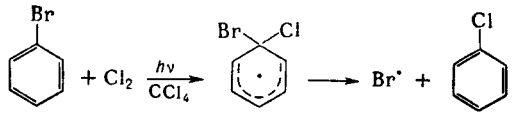


В ряду элементоорг. соед. И.-з. реализуется в р-циях протодеметаллирования, напр.:

$$ArSi(CH_3)_3 \xrightarrow[H_2O]{H^+} ArH + (CH_3)_3SiOH$$

$$ArMgX \xrightarrow[H_2O]{HCl} ArH + MgXCl$$

И.-з. может реализоваться также при действии на ароматич. соединения своб. радикалов:



И -з часто наблюдается также в ряду гетероциклич соединений

Лит Общая органическая химия пер с англ т 1 М 1981 с 336 38 т 3 М 1982 с 406 Traynham J G «J Chem Education», 1983 v 60 № 11, p 937 41

Д В Давыдов

ИРИДИЙ (от греч iris род падеж iridos – радуга, лат Iridium) Ir, хим элемент VIII гр периодич системы, ат н 77, ат м 192,22 относится к *платиновым металлам* Прир И состоит из смеси двух стабильных изотопов ^{193}Ir (62,7%) и ^{191}Ir (37,3%) Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов 4,4 10^{-26} $м^2$ Конфигурации внеш электронной оболочки $5d^7 6s^2$ степени окисления + 3, + 4 (наиб характерны), + 1, + 2 + 5, + 6, энергии ионизации при последоват переходе от Ir^0 к Ir^{5+} равны соотв 9,1, 17,0, (27), (39), (57) эВ, электроотрицательность по Полингу 2,2, атомный радиус 0 135 нм, ионный радиус (координац число 6) для Ir^{3+} 0,082 нм, Ir^{4+} 0,077 нм, Ir^{5+} 0,071 нм

Содержание в земной коре 1 10^{-7}% по массе Минералы, содержащие И и Os в разл соотношении, – невьянскит (Ir, Os), или осмистый И , сысертскит, или нридистый осмий (Os, Ir), платиновый, родиевый и рутениевый невьянскиты, ауросмирид Присутствует в рассеянной форме в разл минералах (~ 10 $^{-4}$% И) сульфидных медно никелевых железосодержащих руд

Свойства. И – серебристо-белый металл, кристаллич решетка кубическая гранецентрированная, $a = 0{,}38387$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$ т пл 2447 °С, т кип ок 4380 °С, плотн 22,65 г/см^3 (20 °С), жидкого И – 19,39 г/см^3 (2443 °С), C_p^0 25,1 Дж/(моль К), $\Delta H_{пл}^0$ 26 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 612 кДж/моль, S_{298}^0 35,4 Дж/(моль К), ур-ния температурной зависимости давления пара (в Па) для твердого И $\lg p = 15{,}92 - 35070/T - 0{,}7T$ для жидкого $\lg p = 11{,}23 - 25740/T$ (2773–5273 К), температурный коэф линейного расширения 6,45 10^{-6} $К^{-1}$, объемного расширения ~ 19,35 10^{-6} $К^{-1}$, теплопроводность 1,47 Вт/(см К) при 300 К, 1,03 Вт/(см К) при 2000 К, т-ра перехода в сверхпроводящее состояние 0,1125 К, ρ 5,33 мкОм см (300 К), 1,16 мкОм см (100 К), 60,2 мкОм см (2400 К), температурный коэф ρ 3,925 10^{-3} $К^{-1}$, парамагнитен, магн восприимчивость + 25,6 10^{-6} И тверд и хрупок, твердость по Виккерсу 2000 МПа, твердость по Бринеллю 1700–2200 МПа, модуль упругости 538 ГПа, модуль сдвига 214 ГПа, предел текучести $\sigma_{0,2}$ 90–120 МПа, $\sigma_{раст}$ 500 МПа

И устойчив на воздухе при обычной т-ре и нагревании, при прокаливании порошка И в токе O_2 при 600–1000 °С образуется в незначит кол-ве диоксид IrO_2 (см табл) Выше 1200 °С в атмосфере O_2 И частично испаряется в виде триоксида IrO_3 ($\Delta H_{обр}^0$ газа 13 кДж/моль), существующего только в газовой фазе при 1200 °С При спекании $K_3[IrCl_6]$ с содой получают сесквиоксид Ir_2O_3 – сине-черные кристаллы, разлагается до металла при 400 °С Оксиды И не раств в воде, к-тах щелочах, применяются для изготовления резистивных паст в микроэлектронике

Гидроксиды И $IrO_2 \cdot 2H_2O$ [или $Ir(OH)_4$] – синие кристаллы, обезвоживается при 350 °С, образуется при нейтрализации р-ров хлороиридатов(IV) в присут окислителей, $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ – желто-зеленое в-во, легко окисляется на воздухе до IrO_2, образуется при нейтрализации р-ров хлороиридатов(III) щелочью в атмосфере инертного газа Гидроксиды И практически не раств в воде

Компактный И при т-рах до 100 °С не реагирует со всеми известными к-тами и их смесями, в т ч и с царской водкой Свежеосажденная иридиевая чернь частично раств в царской водке, причем образуется смесь соед Ir(III) и Ir(IV) Порошок Ir м б растворен хлорированием в присут KCl, NaCl при 600–900 °С или спеканием с BaO_2, Na_2O_2 при 500–900 °С с послед взаимод с к-тами После растворения

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИРИДИЯ

Соединение	Цвет	Т разл , °С	Плотн , г/см^3	$\Delta H_{обр}^0$ кДж/моль
IrO_2	Черный	>1100	11 655	–240
$IrCl_3$	Оливково зеленый	763	5,30	–240
IrF_6	Желтый	44,1* 54**	6,0	–580
IrS_2	Коричнево-черный	>300	8 43 (25 °С)	–145
Ir_2S_3	Коричнево-черный		9 64 (25 °С)	–245

* Т-ра плавления ** Т-ра кипения

плава в к-тах образуются гексахлороиридаты(IV) И взаимод с F_2 при 400–450 °С, с Cl_2 и S – при т-ре красного каления Из простых галогенидов И известны IrX (X = Cl, I), $IrCl_2$, IrX_3, IrX_4, IrF_5, IrF_6

Трихлорид $IrCl_3$ существует в двух полиморфных модификациях – моноклинной α ($a = 0{,}599$ нм, $в = 1{,}037$ нм, $c = 0{,}599$ нм, $\beta = 109{,}4°$, $z = 4$, пространств группа $C2/m$) и орторомбической β ($a = 0{,}695$ нм, $в = 0{,}981$ нм, $c = 2{,}082$ нм, пространств группа $Fddd$), раств в воде и к-тах, катализатор, напр хлорирования бензола до *п*-дихлорбензола Хлориды $IrCl_2$ и $IrCl_4$ – кристаллы соотв черно-серого и темно-коричневого цвета, раств в воде и к-тах, $IrCl_4$ – также в этаноле, разлагаются при нагревании

Гексафторид IrF_6 – кристаллы тетрагон сингонии, с водой реагирует с выделением O_3, применяют для нанесения покрытий из И или его сплавов Пентафторид IrF_5 – желто-зеленые кристаллы, т пл 104 °С Тетрафторид IrF_4 – красно-коричневые кристаллы, т пл 106 °С, т возг 180 °С, получают при взаимод IrF_3 с BrF_3

Дисульфид IrS_2 не раств в воде, к-тах, смеси соляной и азотной к-т, получают при нагр $IrCl_3$ с S Сесквисульфид Ir_2S_3 плохо раств в воде, не раств в соляной к-те, раств с разложением в царской водке, HNO_3, бромной воде; получают при действии H_2S на кипящий р-р хлороиридатов(III) Сульфид IrS – синее, твердое в-во, не раств в воде; получают при нагр IrS_2 в токе CO_2. Выделение в виде сульфидов используется в аналит химии

В комплексных соед координац число И , как правило, 6 Наиб важны гексахлороиридаты (III и IV) Хлороиридаты(III) плохо раств в воде, но легко переходят в более р-римые аквакомплексы $M_3[Ir(H_2O)Cl_5]$, хлороиридаты(IV) щелочных металлов (кроме Li и Na) мало раств в воде Гексахлороиридат(IV) $K_2[IrCl_6]$ – красновато-черные кристаллы с кубич решеткой ($a = 0{,}976$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$), разлагается ок 600 °С, плотн 3,549 г/см^3, р-римость в воде 1,0 г в 100 г при 20 °С Гексахлороиридат(III) $K_3[IrCl_6]$ – оливково-зеленые кристаллы, плохо раств в воде, м б получен восстановлением $K_2[IrCl_6]$, напр щавелевой к-той Гексахлороиридаты К применяют для изготовления высококачеств фотоэмульсии, в качестве катализаторов орг р-ций и стандартов в аналит химии, являются также промежут продуктами при переработке нриднйсодержащего сырья Гексахлороиридат(IV) $(NH_4)_2[IrCl_6]$ – черные кристаллы, разлагается ок 440 °С (в атмосфере Cl_2), промежут продукт в произ-ве И

О комплексных соед И с орг лигандами см в ст *Иридийорганические соединения*

Получение. Осн источник получения И – анодные шламы медно-никелевого произ-ва Из концентрата металлов платиновой группы отделяют Au, Pd, Pt и др Остаток, содержащий Ru, Os и Ir, сплавляют с KNO_3 и KOH, плав выщелачивают водой, р-р окисляют Cl_2, отгоняют OsO_4 и RuO_4, а осадок, содержащий И , сплавляют с Na_2O_2 и NaOH, плав обрабатывают царской водкой и р-ром NH_4Cl, осаждая И в внде $(NH_4)_2[IrCl_6]$, к-рый затем прокаливают, получая металлич Ir Перспективен метод извлечения И из р-ров экстракцией гексахлороиридатов высшими алифатич аминами Для отделения И от неблагородных металлов перспективно использование ионного обмена

Для извлечения И. из минералов группы осмистого И. минералы сплавляют с BaO_2, обрабатывают соляной к-той и царской водкой, отгоняют OsO_4 и осаждают И. в виде $(NH_4)_2[IrCl_6]$.

Применение. Из чистого И. изготовляют тигли для выращивания монокристаллов (лазерные материалы, полудрагоценные камни и др.), а также фольгу для неамальгамирующихся катодов; его используют, кроме того, для иридирования пов-стей изделий. Сплавы И. с W и Th – материалы термоэлектрич. генераторов, с Hf – материалы для топливных баков в космич. аппаратах, с Rh, Re, W – материалы для термопар, эксплуатируемых выше 2000 °С, с La и Ce – материалы термоэмиссионных катодов. Радиоактивный изотоп ^{192}Ir используют в качестве портативного источника γ-излучения для радиографич. исследования трубопроводов, а также для радиотерапии злокачественных опухолей.

Мировое произ-во И (без СССР) ок. 1100 кг/год (1983). Осн. страны-производители – ЮАР, Канада, СССР.

И. открыл С. Теннант в 1804.

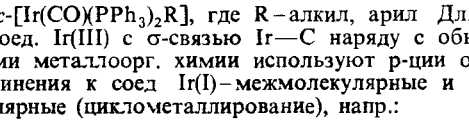
Лит Ливингстон С., Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины, пер с англ, М, 1978 Джалавян А В, Раков Э Г, Дудин А С, «Успехи химии», 1983 т 52, в 10, с 1676–97, Благородные металлы Справочник, под ред Е М Савицкого, М, 1984, Griffith W P, The chemistry of the rares platinum metals (Os, Ru, Ir and Rh), ed by A Cotton, G Wilkinson, L.–N Y – Sydney, 1967, Handley J R, «Platinum Metals Review», 1986, v 30, № 1, p 12–13

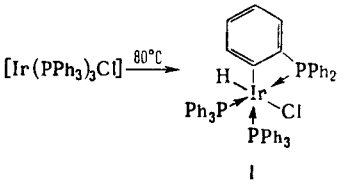
А М Орлов

ИРИДИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Ir—C. В хим. св-вах И. с. наблюдаются сходства и различия со св-вами кобальт- и родийорг. соединений. Степени окисления Ir в И. с. от −I до +5, координац. числа обычно 4–7. Связи металл – углерод, как правило, более прочны, чем в соед. Co и Rh, что приводит к большей устойчивости И с. Переходы между соед. Ir, отличающимися степенями окисления, координац. числами Ir и (или) природой лигандов, относительно затруднены: по этой причине И. с. не находят такого широкого применения в катализе, как орг. соед. Co и Rh. Для Ir, особенно в степени окисления +3, весьма характерны соед. с одной или двумя σ-связями Ir—C, входящими в четырех- или пятичленный хелатный цикл, как, напр., в соед. I.

Наиб. важные И. с. – соед. Ir(I) и Ir(III). Соед. Ir(I) с σ-связью Ir—C получают обычными методами металлоорг. хнмии, напр. присоединением к олефинам соед. со связями Ir^{I}—H, действием литийорг. соед. на комплекс Васка (*транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl]$) и его аналоги:

транс-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl] \rightarrow \overset{+RLi}{\underset{-LiCl}{\rightarrow}}$ → *транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2R]$, где R – алкил, арил Для получения соед. Ir(III) с σ-связью Ir—C наряду с обычными методами металлоорг. химии используют р-ции окислит. присоединения к соед Ir(I) – межмолекулярные и внутримолекулярные (циклометаллирование), напр.:





I

Комплекс Васка (т. пл. 323–325 °С) получают взаимод. $IrCl_3$ или $(NH_4)_2[IrCl_6]$ с PPh_3 в 2-(2-метоксиэтокси)этаноле или ДМФА.

Нек-рые π-комплексы Ir образуются в результате присоединения непредельных соед. к координационно ненасыщенным комплексам, напр. олефинов к комплексу Васка: *транс*-$[Ir(CO)(PPh_3)_2Cl] + C_2H_4 \rightarrow [Ir(CO)(PPh_3)_2(C_2H_4)Cl]$. Эти р-ции обычно обратимы. Часто используют также замещение лигандов, осуществляемое в случае анионных лигандов в восстановит. условиях (напр., замещение остатка ацетилацетона проводят в присут. алюминийорг. соединений).

Орг. соединения Ir(V) содержат в качестве лигандов $\eta\text{-}C_5(CH_3)_5$, а также др. лиганды, являющиеся сильными донорами, напр в соед. $[Ir\{\eta\text{-}C_5(CH_3)_5\}(CH_3)_4]$. Несмотря на высокую степень окисления Ir, эти соед. не являются типичными окислителями, для них скорее характерны р-ции восстановит. элимнннрования и разложения под действием электрофилов, приводящие к понижению степени окисления и координац. числа. В нек-рых случаях даже образуется металлич. иридий.

Лит Leigh G J, Richards R L, в кн Comprehensive organometallic chemistry, ed. by G Wilkinson, v 5, Oxf, 1982, Dickson R S, Organometallic chemistry of rhodium and iridium, N Y, 1983

И Я Левитин

ИРИСА́ЛЬ (2-бутил-2-этил-5-метил-4-гексеналь) $(CH_3)_2C{=}{=}CHCH_2C(C_2H_5)(C_4H_9)CHO$, мол. м. 196,32; желтая жидкость с запахом ириса; т. кип. 80–83 °С/2 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8707; n_D^{20} 1,4539; давление пара 1,6 Па (20 °С); раств. в этаноле, не раств. в воде. Получается взаимод. диметилвинилкарбинола с 2-этилгексаналем в присут. *п*-толуолсульфокислоты. Применяется как душистое в-во при составлении парфюм. композиций. При каталитич. гидрировании И. образуется соответствующий непредельный спирт ирисол [мол. м. 198,34 – бесцв. жидкость с древесно-ирисовым запахом; т. кип. 78 °С/1 мм рт. ст.; d_4^{20} 0,8734; n_D^{20} 1,4649; давление пара 0,3 Па (20 °С)]; используется также в парфюмерии.

Л А Хейфиц

ИРРИТА́НТЫ (от лат. irritans, род. падеж irritantis – раздражающий), принятое в зарубежных странах назв. группы ОВ, вызывающих у человека раздражение слизистых оболочек глаз и (или) верх. дыхат. путей, а иногда и кожных покровов. Нек-рые И. состоят на вооружении армий и полиции и предназначены для кратковременного (от нескольких до десятков мин) выведения из строя людей. Смертельные дозы И. обычно в сотни – тысячи раз выше раздражающих. Осн. представители – *адамсит, дибензоксазепин, хлорацетофенон, хлорбензальмалонодинитрил.*

В И Емельянов

ИСКУ́ССТВЕННАЯ ПИ́ЩА, пищ. продукты, к-рые получают из разл. пищ. в-в (белков, аминокислот, липидов, углеводов), предварительно выделенных из прир. сырья или полученных направленным синтезом из минер. сырья, с добавлением *пищевых добавок,* а также витаминов, минер. к-т, микроэлементов и т. д. В качестве прир. сырья используют вторичное сырье мясной и молочной пром-сти, семена зерновых, зернобобовых и масличных культур и продукты их переработки, зеленую массу растений, гидробионты, биомассу микроорганизмов и низших растений; при этом выделяют высокомол. в-ва (белки, полисахариды) и низкомолекулярные (липиды, сахара, аминокислоты и др.) Низкомол. пищ. в-ва м. б. получены также микробиол. синтезом из глюкозы, сахарозы, уксусной к-ты, метанола, углеводородов, ферментативным синтезом из предшественников и орг. синтезом (включая асимметрич. синтез для оптически активных соед.). Высокомол. в-ва должны обладать определенными функциональными св-вамн, такнми, как р-римость, набухание, вязкость, поверхностная активность, способность к прядению (образованию волокон) и гелеобразованию, а также необходимым составом и способностью перевариваться в желудочно-кишечном тракте. Низкомол. в-ва химически индивидуальны или являются смесями в-в одного класса; в чистом состоянии их св-ва не завнсят от метода получения.

Различают «синтетич. пищу», получаемую из синтезир. в-в, напр. диеты, составленные из иизкомол. в-в для лечебного и спец. питания, «комбинир. продукты», к-рые состоят из натуральных продуктов с добавлением пищ в-в и добавок, напр. колбасно-сосисочные изделия, фарш, паштеты (часть мяса в них заменена изолятом к.-л белка), и «аналогн пищ. продуктов», имитирующие к.-л. натуральные продукты, напр. черная икра.

И. п. получают в виде гелей, волокон, суспензий, эмульсий, пен. Для придания вкуса, запаха, цвета добавляют пищ. красители, вкусовые и ароматич. в-ва. Готовый продукт должен обладать заданными органолептич. св-вами, биол. ценностью и технол. св-вами (поведение при термич. обработке, возможность хранения и транспортировки).

В пром. масштабе получают такие пищ. в-ва, как сахарозу, глюкозо-фруктозный сироп, растит. масло, изоляты белков (из сои, пшеницы, обрата молока), крахмал, витамины, аминокислоты, вкусовые в-ва (инозинат и глутамат натрия, аспартам, сахарин), пищ красители, консерванты и т. д. Мировое произ-во аминокислот превышает 600 тыс т/год, глюкозо-фруктозных сиропов – более 3 млн. т/год. В США ежегодно из бобов сои получают ~300 тыс. т белка, к-рым заменяют почти 10% мясиого сырья.

Создание И п позволяет удешевить и увеличить произ-во пищ. продуктов при существующей с.-х. базе в результате снижения потерь и использования непищевого сырья; достичь необходимого уровня продовольств. обеспеченности, решить проблему детского и лечебного питания, питания в необычных условиях. Стандартность сырья, состава и структуры И. п при индустриальном произ-ве позволяет увеличить уровень автоматизации, а отсутствие ферментов и менее благоприятные условия для развития микроорганизмов увеличивают сроки хранения. И. п. – реальная база для решения совр. мировой продовольственной проблемы и для жизнеобеспечения будущего человечества.

Лит Толстогузов В Б, Искусственные продукты питания, М, 1978, его же, Роль химии в разработке перспективных методов получения пищевых продуктов, М, 1985, его же, Экономика новых форм производства пищевых продуктов, М, 1986, его же, Новые формы белковой пищи, М, 1987, Несмеянов А Н, Беликов В М, Пища будущего, 2 изд, М, 1985 *В М Беликов*

ИСКУ́ССТВЕННЫЕ ВОЛО́КНА, см. *Волокна химические.*

ИСКУ́ССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕ́КТ в химии, научное направление, разрабатывающее методы автоматизир. поиска решений интеллектуальных творческих (неформализуемых) задач, а также диалоговые (ЭВМ – пользователь, не владеющий языками программирования) программно-аппаратные ср-ва имитирования интеллекта – т. наз. интеллектуальные системы.

Осн. направления И. и.: моделирование на ЭВМ знаний, т. е. машинное представление смысловой информации о сущности понятий, явлений, теорий и т. д. в области химии; имитирование отдельных видов интеллектуальной творческой деятельности человека (формулирование понятий, рассуждение, распознавание, прогнозирование, память, обучение и др.); создание т. наз. ограниченных естеств. языков для нек-рой конкретной области химии, обеспечивающих интеллектуальный диалог пользователя с ЭВМ.

Интеллектуальная система представляет собой совокупность быстродействующих ЭВМ, оснащенных спец. методич. и программным обеспечением, и терминальных устройств (напр, графических и алфавитно-цифровых дисплеев) для взаимод. пользователя и машины на ограниченном (в пределах профессиональной лексики) естеств. языке. Главные компоненты методич. и программного обеспечения – т. наз. интеллектуальный банк данных, блок вывода (получения) решений и лингвистич. процессор. В состав банка данных входят три базы: знаний (смысловая информация о внеш. мире и о конкретной области химии); целей (смысловая информация о задачах в данной области и о возможностях применения интеллектуальной системы для поиска решений указанных задач); данных (количеств. и фактографич. информация в виде таблиц, графиков и т. п).

Для создания осн. части банка – базы знаний – используют спец. модели, наз. топологическими. Они представляют информацию в виде т. наз фреймов (миним. смысловые описания в словесной упорядоченной вопросно-ответной форме понятий, операций н ситуаций в области химии), а также семантич. графов (см. *Графов теория*). Эти модели позволяют интеллектуальной системе совместно с пользователем выводить из конкретной области химии новые решения, к-рые не зафиксированы в базе знаний, а также генерировать новые знания. Для практич. реализации на ЭВМ моделей представления знаний разработаны спец. языки – FRL (Frame Representation Language), KRL (Knowledge Representation Language), ATNL (Augmented Transition Network Language) и др. Для обработки символьной информации в интеллектуальных системах широко применяют язык LISP (Listing Processing) – базовый для указанных выше языков.

Блок вывода решений производит операции извлечения из базы знаний необходимой информации и применения ее для генерации смысловых решений неформализуемых задач. Вывод семантич. решений осуществляется на основе логико-аналит. правил либо «здравого смысла», учитывающего особенности конкретной области химии. Для реализации логич. операций поиска решений используется язык PROLOG (Programming in Logic). Каждому семантич. решению можно поставить в соответствие определенную мат. модель, к-рая позволит найти требуемую числовую информацию.

Лингвистич. процессор обеспечивает реализацию операций интеллектуального диалога ЭВМ и пользователя при генерации семантич. решения. Для проведения такого диалога интеллектуальная система должна обладать способностью «понимать» смысл всех вводимых в нее знаний. Это достигается путем перевода их на нек-рый внутр. язык ЭВМ, использующий разнообразные модели представления знаний; кроме того, пользователю представляется сгенерированное смысловое решение на ограниченном естеств. языке.

Интеллектуальные системы применяют для идентификации структур молекул по опытным данным; планирования сложного орг. синтеза; прогнозирования реакц. способности и физ. св-в хим. соединений; планирования сложных физ.-хим. экспериментов и автоматизир. разработки моделей сложных химико-технол. процессов по опытным данным; автоматизир. техн. диагностики предаварийных состояний оборудования с целью обеспечения надежности и безопасности хим. произ-в; автоматизир. разработки сложных пакетов прикладных программ; поиска решений нек-рых творческих задач проектирования хим. произ-в (напр., выбор целесообразных комбинаций типовых процессов, позволяющих проводить желаемые физ.-хим. преобразования в-в и энергии); создания оптим. конструкций аппаратов и структуры технол. связей между ними; оптимальной компоновки оборудования; распознавания расположения геом. фигур и образов при создании роботов и управлении ими (напр., в произ-ве шин и при переработке пластмасс); планирования работы в сложных ситуациях, напр. составления графиков функционирования и циклограмм гибких химико-технол. систем и сборочно-конвейерных линий; разработки систем управления многофункциональными объектами (отдельные предприятия, отрасли народного хозяйства, территориально-пром. комплексы и регионы, магистральные газопроводы) в условнях неполной информации и т. д. Наиб. важный класс интеллектуальных систем – т. наз. экспертные системы.

Лит Поспелов Г С, в кн Кибернетика Неограниченные возможности и возможности ограничения, кн 4 – Кибернетика Дела практические, М, 1984, с 141–51, Нильсон Н, Принципы искусственного интеллекта, пер с англ, М, 1985, Кафаров В В, Мешалкин В П, «Докл АН СССР», 1987, т 293, № 4, с 933–37, № 6, с 1432–36, Искусственный интеллект применение в химии, пер с англ, М, 1988 *В В Кафаров, В П Мешалкин*

ИСПАРЕ́НИЕ (парообразование), переход в-ва из конденсированной (твердой или жидкой) фазы в газообразную (пар); фазовый переход первого рода. И. твердого тела наз. *сублимацией* (возгонкой), а парообразование в объеме жидкости – *кипением*. Обычно под И. понимают парообразование на своб пов-сти жидкости в результате теплового движения ее молекул при т-ре ниже точки кипения, соответствующей давлению газовой среды, расположенной над указанной пов-стью. При этом молекулы, обладающие достаточно большой кинетич. энергией, вырываются из поверхностного слоя жидкости в газовую среду; часть их отражается обратно и захватывается жидкостью, а остальные безвозвратно ею теряются.

И.– эндотермич. процесс, при к-ром поглощается теплота фазового перехода – теплота И., затрачиваемая на преодоление сил мол. сцепления в жидкой фазе и на работу расширения при превращ. жидкости в пар. Уд. теплоту И. относят к 1 молю жидкости (молярная теплота И., Дж/моль) или к единице ее массы (массовая теплота И., Дж/кг).

Скорость И. определяется поверхностной плотностью потока пара $j_п$, проникающего за единицу времени в газовую фазу с единицы пов-сти жидкости [в моль/(с·м^2) или кг/(с·м^2)]. Наиб. значение $j_п$ достигается в вакууме. При наличии над жидкостью относительно плотной газовой среды И. замедляется вследствие того, что скорость удаления молекул пара от пов-сти жидкости в газовую среду становится малой по сравнению со скоростью испускания их жидкостью. При этом у пов-сти раздела фаз образуется слой парогазовой смеси, практически насыщенный паром. Парциальное давление и концентрация пара в данном слое выше, чем в осн. массе парогазовой смеси.

Нарушение термодинамич. равновесия между жидкостью и паром, содержащимся в парогазовой смеси, объясняется скачком т-ры на границе раздела фаз. Однако обычно этим скачком можно пренебречь и принимать, что парциальное давление и концентрация пара у пов-сти раздела фаз соответствуют их значениям для насыщ. пара, имеющего т-ру пов-сти жидкости. Если жидкость и парогазовая смесь неподвижны и влияние своб. конвекции в них незначительно, удаление образовавшегося при И. пара от пов-сти жидкости в газовую среду происходит в осн. в результате мол. диффузии и появления вызываемого последней при полупроницаемой (непроницаемой для газа) пов-сти раздела фаз массового (т. наз. стефановского) потока парогазовой смеси, направленного от пов-сти жидкости в газовую среду (см.

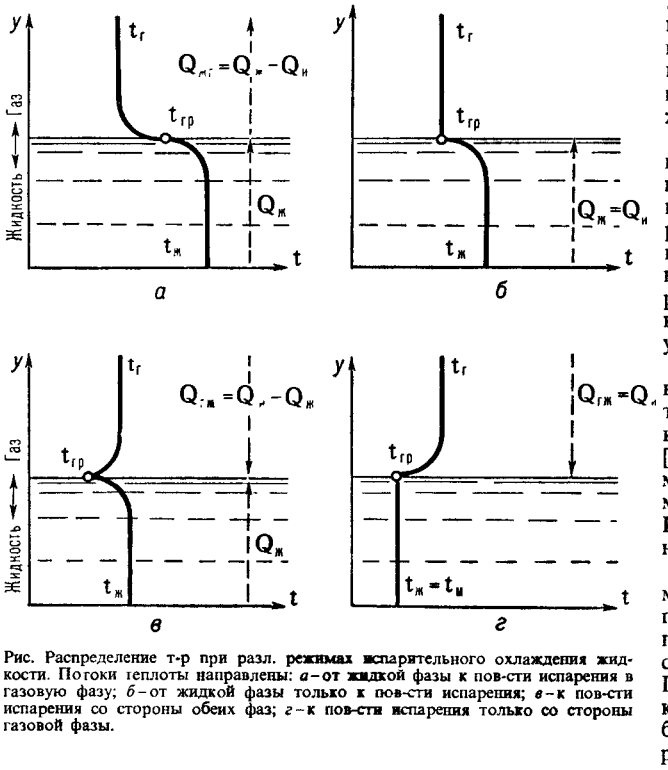


Рис. Распределение т-р при разл. режимах испарительного охлаждения жидкости. Потоки теплоты направлены: *а* – от жидкой фазы к пов-сти испарения в газовую фазу; *б* – от жидкой фазы только к пов-сти испарения; *в* – к пов-сти испарения со стороны обеих фаз; *г* – к пов-сти испарения только со стороны газовой фазы.

Диффузия). Эффекты баро- и термодиффузии при инженерных расчетах обычно не учитываются, но влияние термодиффузии м. б. существенным при высокой неоднородности парогазовой смеси (при большом различии мол. масс ее компонентов) и значит. градиентах т-р. При движении одной или обеих фаз относительно пов-сти их раздела возрастает роль конвективного переноса в-ва и энергии в парогазовой смеси и жидкости.

При отсутствии подвода энергии к системе жидкость – газ от внеш. источников теплота И. может подводиться к поверхностному слою жидкости со стороны одной или обеих фаз. В отличие от результирующего потока в-ва, всегда направленного при И. от жидкости в газовую среду, потоки теплоты могут иметь разные направления в зависимости от соотношений т-р осн. массы жидкости $t_ж$, границы раздела фаз $t_{гр}$ и газовой среды $t_г$ (см. рис.).

При контакте определенного кол-ва жидкости с полубесконечным объемом или омывающим ее пов-сть потоком газовой среды и при т-ре жидкости, более высокой, чем т-ра газа ($t_ж > t_{гр} > t_г$), возникает поток теплоты со стороны жидкости к пов-сти раздела фаз: $Q_{жг} = Q_ж - Q_и$, где $Q_и$ – теплота И., $Q_{жг}$ – кол-во теплоты, передаваемой от жидкости газовой среде. При этом жидкость охлаждается (т. наз. испарительное охлаждение). Если в результате такого охлаждения достигается равенство $t_{гр} = t_г$, теплоотдача от жидкости к газу прекращается ($Q_{жг} = 0$) и вся теплота, подводимая со стороны жидкости к пов-сти раздела, затрачивается на И. ($Q_ж = Q_и$).

В случае газовой среды, не насыщенной паром, парциальное давление последнего у пов-сти раздела фаз и при $Q_ж = Q_и$ остается более высоким, чем в осн. массе газа, вследствие чего И. и испарительное охлаждение жидкости не прекращаются и $t_{гр}$ становится ниже $t_ж$ и $t_г$. При этом теплота подводится к пов-сти раздела от обеих фаз до тех пор, пока в результате понижения $t_ж$ достигается равенство $t_{гр} = t_ж$ и поток теплоты со стороны жидкости прекращается, а со стороны газовой среды $Q_{гж}$ становится равным $Q_и$. Дальнейшее И. жидкости происходит при постоянной т-ре $t_м = t_ж = t_{гр}$, к-рую наз. пределом охлаждения жидкости при испарительном охлаждении или т-рой мокрого термометра (т. к. ее показывает мокрый термометр психрометра). Значение $t_м$ зависит от параметров парогазовой среды и условий тепло- и массообмена между жидкой и газовой фазами.

Если жидкость и газовая среда, имеющие разл. т-ры, находятся в ограниченном объеме, не получающем энергию извне и не отдающем ее наружу, И. происходит до тех пор, пока между двумя фазами не наступает термодинамич. равновесие, при к-ром т-ры обеих фаз уравниваются при неизменной энтальпии системы, и газовая фаза насыщается паром при т-ре системы $t_{ад}$. Последняя, наз. температурой адиабатич. насыщения газа, определяется только начальными параметрами обеих фаз и не зависит от условий тепло- и массообмена.

Скорость изотермич. И. [в кг/(м^2·с)] при однонаправленной диффузии пара в расположенный над пов-стью жидкости неподвижный слой бинарной парогазовой смеси толщиной δ (в м) м. б. найдена по ф-ле Стефана: $j_п = (D/R_п T)(p/\delta) \ln [(p - p_{п,гр})/(p - p_п)]^{-1}$, где D – коэф. взаимной диффузии, м^2/с; $R_п$ – газовая постоянная пара, Дж/кг (кг·К) или м^2/(с^2·К); T – т-ра смеси, К; p – давление парогазовой смеси, Па; $p_{п,гр}$, $p_п$ – парциальные давления пара у пов-сти раздела и на наружной границе слоя смеси, Па.

В общем случае (движущиеся жидкость и газ, неизотермич. условия) в прилегающем к пов-сти раздела фаз пограничном слое жидкости переносу импульса сопутствует перенос теплоты, а в пограничном слое газа (парогазовой смеси) происходят взаимосвязанные тепло- и массоперенос. При этом для расчета скорости И. используют эксперим. коэффициенты тепло- и массоотдачи, а в относительно более простых случаях – приближенные методы численных решений системы дифференц. ур-ний для сопряженных пограничных слоев газовой и жидкой фаз.

Интенсивность массообмена при И. зависит от разности хим. потенциалов пара у пов-сти раздела и в осн. массе парогазовой смеси. Однако если баро- и термодиффузией можно пренебречь, разность хим. потенциалов заменяют разностью парциальных давлений или концентраций пара и принимают: $j_п = \beta_p (p_{п,гр} - p_{п,осн}) = \beta_p p (y_{п,гр} - y_{п,осн})$ или

$j_п = \beta_c(c_{п,гр} - c_{п,осн})$, где β_p, β_c – коэф. массоотдачи, p – давление смеси, $p_п$ – парциальное давление пара, $y_п = p_п/p$ – молярная концентрация пара, $c_п = \rho_п/\rho$ – массовая концентрация пара, $\rho_п$, ρ – локальные плотности пара и смеси; индексы означают: «гр» – у границы раздела фаз, «осн» – в осн. массе смеси. Плотность потока теплоты, отдаваемой при И. жидкостью, составляет [в Дж (м^2·с)]: $q = \alpha_ж(t_ж - t_{гр}) = rj_п + \alpha_г(t_{гр} - t_г)$, где $\alpha_ж$, $\alpha_г$ – коэф. теплоотдачи со стороны жидкости и газа, Вт/(м^2·К), r – теплота И., Дж/кг.

При очень малых радиусах кривизны пов-сти И. (напр., при И. мелких капель жидкости) учитывается влияние поверхностного натяжения жидкости, приводящего к тому, что равновесное давление пара над пов-стью раздела выше давления насыщ. пара той же жидкости над плоской пов-стью. Если $t_{гр} \approx t_ж$, то при расчете И. могут приниматься во внимание только тепло- и массообмен в газовой фазе.

При относительно малой интенсивности массообмена приближенно справедлива аналогия между процессами тепло- и массопереноса, из к-рой следует: $Nu/Nu_0 = Sh^*/Sh_0$, где $Nu = \alpha_г l/\lambda_г$ – число Нуссельта, l – характерный размер пов-сти И., $\lambda_г$ – коэф. теплопроводности парогазовой смеси, $Sh^* = \beta_p y_{г,гр} l/D_p = \beta_c c_{г,гр} l/D$ – число Шервуда для диффузионной составляющей потока пара, $D_p = D/R_п T$ – коэф. диффузии, отнесенный к градиенту парциального давления пара. Значения β_p и β_c вычисляют по приведенным выше соотношениям, числа Nu_0 и Sh_0 соответствуют $j_п \to 0$ и могут определяться по данным для раздельно происходящих процессов тепло- и массообмена. Число Sh_0 для суммарного (диффузионного и конвективного) потока пара находят делением Sh^* на молярную ($y_{г,гр}$) или массовую ($c_{г,гр}$) концентрацию газа у пов-сти раздела в зависимости от того, к какой движущей силе массообмена отнесен коэф. β.

Ур-ния подобия для Nu и Sh* при И. включают кроме обычных критериев (чисел Рейнольдса Re, Архимеда Ar, Прандтля Pr или Шмидта Sc и геом. параметров) параметры, учитывающие влияние поперечного потока пара и степени неоднородности парогазовой смеси (отношения мол. масс или газовых постоянных ее компонентов) на профили, скорости, т-ры или концентраций в сечении пограничного слоя.

При малых $j_п$, не нарушающих существенно гидродинамич. режим движения парогазовой смеси (напр., при испарении воды в атм. воздух) и подобие граничных условий полей т-р и концентраций, влияние дополнит. аргументов в ур-ниях подобия незначительно и им можно пренебречь, принимая, что Nu = Sh. При И. многокомпонентных смесей указанные закономерности сильно усложняются. При этом теплоты И. компонентов смеси и составы жидкой и парогазовой фаз, находящихся между собой в равновесии, различны и зависят от т-ры. При И. бинарной жидкой смеси образующаяся смесь паров относительно богаче более летучим компонентом, исключая только азеотропные смеси, испаряющиеся в точках экстремума (максимума или минимума) кривых состояния как чистая жидкость.

Общее кол-во испаряющейся жидкости увеличивается с возрастанием пов-сти контакта жидкой и газовой фаз, поэтому конструкции аппаратов, в к-рых происходит И., предусматривают увеличение пов-сти И. путем создания большого зеркала жидкости, раздробления ее на струи и капли или образования тонких пленок, стекающих по пов-сти насадок. Возрастание интенсивности тепло- и массообмена при И. достигается также повышением скорости газовой среды относительно пов-сти жидкости. Однако увеличение этой скорости не должно приводить к чрезмерному уносу жидкости газовой средой и значит. повышению гидравлич. сопротивления аппарата.

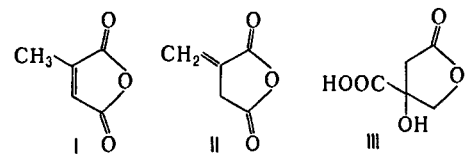
И. широко применяется в пром. практике для очистки в-в, сушки материалов, разделения жидких смесей, кондиционирования воздуха. Испарительное охлаждение воды используется в оборотных системах водоснабжения предприятий. См. также *Выпаривание, Газов увлажнение, Градирни, Сушка.*

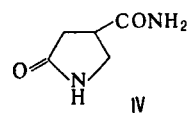
Лит Берман Л Д, Испарительное охлаждение циркуляционной воды, 2 изд, М – Л, 1957, Фукс Н А, Испарение и рост капель в газообразной среде, М, 1958, Берд Р, Стьюарт В, Лайтфут Е, Явления переноса, пер с англ, М, 1974, Берман Л.Д, «Теоретические основы хим технологии», 1974, т 8, № 6, с 811–22, Шервуд Т., Пигфорд Р, Уилки Ч, Массопередача, пер с англ, М, 1982.

Л Д Берман.

ИТАКО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (метиленбутандиовая к-та, метиленянтарная к-та) $CH_2{=}C(COOH)CH_2COOH$, мол. м. 130,1; т. пл. 172 °С; μ $7{,}49 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; $\Delta H^0_{обр}$ – 840 кДж/моль; K_1 $1{,}40 \cdot 10^{-4}$, K_2 $3{,}56 \cdot 10^{-6}$ в воде при 25 °С. Р-римость в воде (г на 100 г): 8,3 (20 °С), 29,3 (50 °С), 72,6 (70 °С). Раств. в этаноле, метаноле, ТГФ, диоксане, плохо раств. в диэтиловом эфире, бензоле.

При нагр. выше т-ры плавления И. к. образует цитраконовый ангидрид (ф-ла I), т. кип. 99–100 °С/15 мм рт. ст., при обработке уксусным ангидридом, ацетилхлоридом или тионилхлоридом – итаконовый ангидрид (II), т. пл. 68 °С. Действие PCl_5 на к-ту или ее ангидрид приводит к образованию дихлорангидрида, т. пл. 58–59 °С. И. к. легко этерифицируется с образованием моно- и диэфиров. Присоединяет по двойной связи Hal_2 и HHal против правила Марковникова. $KMnO_4$ окисляет И. к. до гидроксипираконовой к-ты (III). Диметиловый эфир И. к. с NH_3 образует соед. IV. И. к., ее ангидрид, моно- и диэфиры легко полимеризуются и сополимеризуются с винилиденхлоридом, акрилонитрилом и др. В отличие от И. к. ее ангидрид не вступает в диеновый синтез.





644

Получают И. к. ферментацией углеводов (сахароза, глюкоза, меласса) с помощью грибов Aspergillus terreus, а также синтетически: карбонилированием аллена, пропаргилового спирта или пропаргилхлорида. И. к. образуется при нагр. лимонной к-ты.

Применяют И. к. в произ-ве пластификаторов (напр., дибутилитаконата), присадок к смазочным маслам (напр., сополимеров эфиров И. к. и высших спиртов с алкилакрилатами). Эфиры И. к.(итаконаты): диметиловый, т. пл. 38 °С, т. кип. 200 °С, d_4^{20} 1,1246, n_D^{20} 1,4457; диэтиловый, т. кип. 155 °С/95 мм рт. ст., d_4^{20} 1,0459, n_D^{20} 1,4398.

Лит Ullmanns Encyclopadie, 4 Aufl, Bd 1, Weinheim, [1972], S 133–60, то же, Bd 10, [1975], S 135 43, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 13, N.Y, 1981, p 865.

И В Хвостов

ИТТЕ́РБИЙ (от назв. селения Иттербю, Ytterby в Швеции; лат. Ytterbium) Yb, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 70, ат. м. 173,04; относится к *редкоземельным элементам* (иттриевая подгруппа). Прир. И. состоит из 7 стабильных изотопов ^{168}Yb (0,14%), ^{170}Yb (3,03%), ^{171}Yb (14,31%), ^{172}Yb (21,82%), ^{173}Yb (16,13%), ^{174}Yb (31,84%) и ^{176}Yb (12,73%). Конфигурация внеш. электронных оболочек $4f^{14}5s^25p^66s^2$; степени окисления +3 и +2; энергия ионизации при последоват. переходе от Yb^0 к Yb^{3+} соотв. 6,2539, 12,17 и 25,50 эВ; атомный радиус 0,193 нм, ионный радиус (в скобках указаны координац. числа) Yb^{3+} 0,101 нм (6), 0,107 нм (7), 0,113 нм (8), 0,118 нм (9), Yb^{2+} 0,116 нм (6), 0,122 нм (7), 0,128 нм (8).

И. – один из наименее распространенных РЗЭ, его содержание в земной коре составляет $3{,}3 \cdot 10^{-5}$% по массе, в морской воде – $5{,}2 \cdot 10^{-7}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ содержится в минералах бастнезите, монаците, фергюсоните, ксенотиме, гадолините, талените, эвксените и др.

И.–металл светло-серого цвета. До 792 °С устойчива α-форма: решетка кубическая типа Cu, $a = 0{,}54862$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$; измеренная плотн. 7,02 г/см³, рентгеновская – 6,958 г/см³. Выше 792 °С устойчива β-форма: решетка кубическая типа α-Fe, $a = 0{,}444$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$, рентгеновская плотн. 6,56 г/см³ (798 °С); ΔH^0 перехода α → β 1,75 кДж/моль. Т. пл. 824 °С, т. кип. 1211 °С; C_p^0 26,7 кДж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 7,66 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 130 кДж/моль; S_{298}^0 59,8 Дж/(моль·К); давление пара 524 Па (727 °С); температурный коэф. линейного расширения $2{,}99 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$; ρ $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ Ом·м; парамагнитен, магн. восприимчивость $+639 \cdot 10^{-6}$ (90 К). Легко поддается мех. обработке; твердость по Бринеллю 343 МПа.

И. слабо окисляется на воздухе, быстро – выше 400 °С, превращаясь в смесь оксида и карбоната. Реагирует с минер. к-тами при комнатной т-ре. В кипящей воде на воздухе окисляется медленно. При нагревании взаимод. с галогенами. В присут. восстановителей (амальгама щелочного металла, Mg в среде соляной к-ты), а также при электролизе Yb^{3+} переходит в Yb^{2+}. Соед. Yb(II) в водных средах быстро окисляются.

Ниже приводятся сведения о наиб. важных соед. И.

Оксид (сесквиоксид) Yb_2O_3 – бесцв. кристаллы с кубич. решеткой типа Fe_2O_3 ($a = 1{,}0435$ нм, $z = 16$, пространств. группа $Ia3$; плотн. 9,213 г/см³): переходит в моноклинную модификацию типа Sm_2O_3 ($a = 1{,}373$ нм, $b = 0{,}3410$ нм, $c = 0{,}8452$ нм, $\beta = 100{,}17^0$, $z = 6$. пространств. группа $C2/m$, плотн. 10,00 г/см³) при 823 К и давлении 5000 МПа; т. пл. 2430 °С; C_p^0 115,4 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –1814,6 кДж/моль; S_{298}^0 133,1 Дж/(моль·К). Получают разложением оксалата, нитрата или др. солей на воздухе обычно при 800–1000 °С. М. б. использован как компонент керамики, люминофоров.

Трифторид YbF_3 существует в двух кристаллич. модификациях: с орторомбич. решеткой типа Fe_3C ($a = 0{,}6216$ нм, $b = 0{,}6786$ нм, $c = 0{,}4434$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pnma$, плотн. 8,168 г/см³) и с тригональной типа α-UO_3 ($a = 0{,}4036$ нм, $c = 0{,}4160$ нм, $z = 6$, пространств. группа $C\bar{3}m1$); т. пл. 1162 °С; C_p^0 98 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ –1657 кДж/моль; S_{298}^0 111,3 Дж/(моль·К); плохо раств. в воде. Образует кристаллогидраты. Получают гидраты осаждением из водных р-ров солей Yb(III) при действии фтористоводородной к-ты, безводную соль – взаимод. Yb_2O_3 с газообразным HF или F_2, дегидратацией гидрата, разложением фтораммонийных комплексов при 400–500 °С и др. Применяют для получения И.

Трихлорид $YbCl_3$ – бесцв. гигроскопичные кристаллы с моноклинной типа $AlCl_3$ решеткой ($a = 0{,}673$ нм, $b = 1{,}165$ нм, $c = 0{,}638$ нм, $\beta = 110{,}4^\circ$, $z = 4$, пространств. группа $C2/m$); т. пл. 875 °С (кипит с разл.); $\Delta H_{обр}^0$ –961,1 кДж/моль; S_{298}^0 125,5 Дж/(моль·К). Получают взаимод. смеси Cl_2 и CCl_4 с Y_2O_3 или $Yb_2(C_2O_4)_3$ выше 200 °С, хлорированием Yb выше 100 °С и др.

Гидроксид $Yb(OH)_3$ образуется при действии щелочей на водорастворимые соли Yb(III); в момент образования аморфен, при длит. хранении под маточным р-ром кристаллизуется; плохо раств. в воде. Используют для получения соед. Yb(III), а также при разделении смесей РЗЭ фракционным осаждением гидроксидов [гидролиз солей Yb(III) и осаждение $Yb(OH)_3$ происходит при pH 6,0–6,5, гидроксиды остальных РЗЭ, за исключением Sc и Lu, осаждаются при более высоких pH]. Для количеств. выделения И. из р-ров чаще всего используют плохо растворимый оксалат; его осаждают добавлением к водному р-ру соли Yb(III) р-ра $H_2C_2O_4$ или $(NH_2)_2C_2O_4$; разлагается при 800–900 °С с образованием Yb_2O_3.

Комплексные соед. Yb(III) в ряду РЗЭ относительно устойчивы благодаря небольшому ионному радиусу Yb^{3+}. Наиб. важны комплексные нитраты, сульфаты, фториды, комплексонаты, β-дикетонаты и нек-рые др. Соединения И. с этилендиаминтетрауксусной к-той используют при получении чистых препаратов И. методом ионообменной хроматографии и экстракцией трибутилфосфатом.

При разделении природных смесей РЗЭ И. концентрируется вместе с Y и самыми тяжелыми лантаноидами Er, Tm, Lu. Соед. И., свободные от примесей др. РЗЭ, выделяют ионообменной хроматографией или избирательным восстановлением на ртутном катоде в щелочной среде (LiOH, NaOH) и в присут. комплексообразующего агента – цитрата щелочного металла.

Металлич. И. получают восстановлением Yb_2O_3 лантаном, углеродом или электролизом расплава его хлорида. Очищают перегонкой в вакууме.

И. в смеси с др. РЗЭ действует как раскислитель и модификатор сталей.

И. открыл в 1878 Ж. Мариньяк в виде иттербиевой «земли» – Yb_2O_3.

Лит. см. при ст. *Редкоземельные элементы.*

Л. И. Мартыненко, С. Д. Моисеев, Ю. М. Киселев.

ИТТРИЙ (от назв. селения Иттербю, Ytterby в Швеции; лат. Yttrium) Y, хим. элемент III гр. периодич. системы; ат. н. 39, ат. м. 88,9059; относится к *редкоземельным элементам*. Прир. И. состоит из одного стабильного изотопа ^{89}Y. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1{,}5 \cdot 10^{-28}$ м². Конфигурация внеш. электронных оболочек $4d^15s^2$; степень окисления +3; энергия ионизации при последоват. переходе от Y^0 к Y^{3+} соотв. 6,2171, 12,24 и 20,52 эВ; атомный радиус 0,181 нм; ионный радиус (в скобках указаны координац. числа) Y^{3+} 0,104 нм (6), 0,110 нм (7), 0,116 нм (8), 0,122 нм (9).

Содержание И. в земной коре $2{,}0 \cdot 10^{-3}$% по массе, в морской воде – $3 \cdot 10^{-4}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ содержится в минералах ксенотиме, фергюсоните, эвксените, гадолините, браннерите, иттропаризите, иттрофлюорите, талените, иттриалите и др. Осн. пром. типы месторождений И.: россыпи, содержащие ксенотим, эвксенит и фергюсонит, гранитные пегматиты с ксенотимом и титано-тантало-ниобатами И., а также гидротермальные месторождения, связанные с субщелочными гранитоидами и содержащие ксенотим и иттропаризит. Кроме того, И. может быть получен попутно при переработке нек-рых руд U (золото-браннеритовые конгломераты, урансодержащие фосфориты, каменные и бурые угли), Th (ксенотим-ферриторитовые месторождения), Nb и Ta (фергюсонитовые, эвксенитовые, самарскитовые руды). Благодаря большим масштабам переработки апатитового сырья, источниками И. можно считать апатиты, несмотря на низкое содержание в них И. Общие запасы Y_2O_3 (без социалистич. стран) составляют 34,6 тыс. т. Главнейшие месторождения И. расположены в КНР, СССР, США, Канаде, Австралии, Индии, Малайзии, Бразилии.

И. – металл светло-серого цвета; до 1482 °С устойчива α-форма: решетка гексагональная типа Mg, $a = 0{,}36474$ нм, $c = 0{,}57306$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; рентгеновская плотн. 4,472 г/см³, измеренная – 4,45 г/см³. Выше 1482 °С устойчива β-форма: решетка кубическая типа α-Fe, $a = 0{,}408$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$; ΔH^0 перехода α → β 4,98 кДж/моль. Т. пл. 1528 °С, т. кип. ок. 3320 °С; C^0 26,52 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 11,32 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 423,0 кДж/моль; S_{298}^0 44,43 Дж/(моль·К); давление пара $6{,}15 \cdot 10^{-2}$ Па (1700 К); температурный коэф. линейного расширения $1{,}08 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$; ρ $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м; парамагнитен, магн. восприимчивость $+2{,}15 \cdot 10^{-6}$ (292 К), $2{,}43 \cdot 10^{-6}$ (90 К); твердость по Бринеллю 628 МПа; модуль упругости 66 ГПа; модуль сдвига 264 ГПа; коэф. Пуассона 0,265; коэф. сжимаемости $26{,}8 \cdot 10^{-7}$ см²/кг. Легко поддается мех. обработке. И. куют и прокатывают до лент толщиной 0,05 мм на холоду с промежут. отжигом в вакууме при 900–1000 °С.

На воздухе И. покрывается тонкой устойчивой пленкой оксидов, при 370–425 °С образуется черная плотно пристающая оксидная пленка; интенсивное окисление начинается выше 760 °С. Компактный металл медленно окисляется кислородом воздуха в кипящей воде, легко реагирует с минер. к-тами и медленно с уксусной к-той, относительно инертен к фтористоводородной к-те. И. взаимод. с H_2 при 315–1540 °С, образуя гидриды разл. состава. При 760 °С

соединяется с N_2, давая нитрид YN, при нагр реагирует также с галогенами, C, S, P

Ниже приводятся сведения о наиб важных соед И

Оксид (сесквиоксид) Y_2O_3 – бесцв кристаллы, при обычном давлении существует в двух кристаллич модификациях с кубич решеткой типа Tl_2O_3 ($a = 1{,}061$ нм, $z = 16$, пространств группа $Ia3$) и с гексагональной ($a = 0{,}381$ нм, $c = 0{,}609$ нм, $z = 1$, пространств группа $P\bar{3}m1$), т-ра полиморфного перехода 2277 °С, ΔH^0 перехода ок 54 кДж/моль, при 3,5 МПа и 550 °С образуется моноклинная модификация, т пл 2430 °С, т кип ок 4300 °С, измеренная плотн 4,85 г/см³, рентгеновская – 5,02, C_p^0 102,5 Дж/(моль К) $\Delta H_{обр}^0$ –1905 кДж моль, $\Delta H_{пл}^0$ 83 кДж/моль, S_{298}^0 99,16 Дж/(моль К) практически не раств в воде, раств в минер к-тах Получают оксид разложением нитрата, оксалата, карбоната или др соед И на воздухе, обычно при 800–1000 °С

Оксид И – компонент спец стекол для оптич приборов, жаропрочной и прозрачной керамики, дисперсионно упрочненных жаропрочных сплавов на основе Ni и Zr, стабилизатор ZrO_2 Оксид И, активированный Eu, – красный люминофор для экранов цветного телевидения Его используют также для получения иттрий-железных и др иттриевых гранатов (см *Гранаты синтетические*), оксисульфида и ортованадата И Иттрий-бариевая керамика (оксокупрат И, бария состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$) – высокотемпературный сверхпроводящий материал с т-рой перехода в сверхпроводящее состояние ~ 90–100 К, при $x = 0{,}31$ кристаллизуется в ромбич сингонии ($a = 0{,}38829$ нм, $b = 0{,}38223$ нм, $c = 1{,}1690$ нм, пространств группа $Pmmm$), получают спеканием Y_2O_3, BaO и CuO при 950–1100 °С в атмосфере O_2, методами криохим технологии и др

Трифторид YF_3 – бесцв кристаллы, существует в двух модификациях с ромбич решеткой типа Fe_3C ($a = 0{,}6367$ нм, $b = 0{,}6859$ нм, $c = 0{,}4394$ нм, $z = 4$, пространств группа $Pnma$, рентгеновская плотн 5,069 г/см³) до 1077 °С и гексагональной ($a = 0{,}412$ нм, $c = 0{,}423$ нм, $z = 1$, пространств группа $P3m1$) выше 1077 °С, т пл 1155 °С, т кип 2230 °С, C_p^0 94,9 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^0$ –1718 кДж/моль, S_{298}^0 100 Дж/(моль К), образует кристаллогидраты Получают гидраты осаждением из р-ров солей И при действии фтористоводородной к-ты, безводную соль обезвоживанием гидратов, взаимод Y_2O_3 с газообразным HF или F_2, разложением фтораммонийных комплексов при 400–500 °С Используют при получении И металлотермич. способом, $Li[YF_4]$, легированный Ho, – лазерный материал

Трихлорид YCl_3 – бесцв гигроскопичные кристаллы с моноклинной решеткой типа $AlCl_3$ ($a = 0{,}692$ нм, $b = 1{,}192$ нм, $c = 0{,}644$ нм, $\beta = 111{,}0^0$, $z = 4$, пространств группа $C2/m$), т пл 721 °С, т кип 1482 °С, измеренная плотн 2,8 г/см³ (18 °С), рентгеновская 2,61 г/см³, C_p^0 92,1 Дж/(моль К), $\Delta H_{обр}^0$ –1000 кДж/моль, S_{298}^0 113 Дж/(моль К), хорошо раств в воде, образует кристаллогидраты Получают взаимод смеси Cl_2 и CCl_4 с Y_2O_3 или $Y_2(C_2O_4)_3$ выше 200 °С, хлорированием И выше 100 °С и др М б использован для получения чистого И металлотермич способом

Гидроксид $Y(OH)_3$ – бесцв творожистый осадок, сильно гидратированный Образуется при обработке водорастворимых солей И щелочами (начинает осаждаться при pH 6,5–7,0) Подвергается старению, в присут CO_2 превращ в гидратированные основные карбонаты И

Водорастворимые соли И – хлорид, нитрат, перхлорат, сульфат, ацетат, формиат и др при упаривании р-ра выделяются в форме кристаллогидратов, напр $Y(NO_3)_3\ 6H_2O$, $Y_2(SO_4)_3\ 8H_2O$ В разб водных р-рах соли И гидролизуются с образованием основных солей При прокаливании солей кислородсодержащих к т они переходят в оксид

Важнейшие комплексные соед И – нитраты, сульфаты, хлориды, фториды, β-дикетонаты и др Соед с монодентатными лигандами малоустойчивы и в р-рах обычно полностью диссоциируют Однако полидентатные лиганды (комплексоны, гидроксикислоты, β-дикетоны и др) образуют с И комплексные соед высокой устойчивости Координац число И в комплексных соед с полидентатными лигандами обычно больше шести В ряду РЗЭ по величине атомного и ионного радиусов И занимает место между Tb и Dy Однако в зависимости от состава и строения комплексных соед по величине константы устойчивости комплексов И иногда «перемещается» в сторону легких РЗЭ и может при разделении образовывать общие фракции даже с Sm «Перемещение» И в ряду РЗЭ с изменением природы лиганда считают перспективным для разработки эффективных методов выделения и очистки И из смесей РЗЭ

Соед И извлекают из смесей с соед др РЗЭ экстракцией и ионным обменом Металлич И получают восстановлением безводных галогенидов И литием или кальцием с послед отгонкой примесей

И – легирующая и модифицирующая добавка к чугунам, сталям и сплавам Его используют при получении высокопрочного чугуна (с шаровидным графитом), нержавеющих и жаростойких хромистых сталей И повышает жаростойкость и жаропрочность сплавов на основе Ni, Co, Cr, Nb и др, увеличивает прочность и пластичность тугоплавких металлов и сплавов на основе W, Hf, Zr, Mo, Ta, упрочняет титановые, медные и др сплавы, входит в состав сплавов на основе Mg и Al, используемых в авиационной технике В электронике и радиотехнике сплавы И с La, Al, Zr применяют в качестве геттеров Из тугоплавких и огнеупорных материалов на основе боридов, сульфидов и оксидов И изготовляют катоды для мощных генераторов Ортованадат и оксисульфид И, активированные Eu, – красные люминофоры для цветного телевидения, оксисульфид, активированный Tb, – люминофор для мед диагностики, алюминат И – лазерный материал

В 1794 Ю Гадолин выделил из минерала иттербита оксид элемента, к-рый он назвал И Однако в 1843 К Мосандер показал, что этот оксид на самом деле является смесью оксидов Y, Er и Tb, и выделил из этой смеси Y_2O_3 Металлич (нечистый) И впервые получил Ф Велер в 1828

Лит см при ст *Редкоземельные элементы*

Л И Мартыненко С Д Моисеев Ю М Киселев

ИХТИОЦИ́ДЫ, см *Зооциды.*

ИЮПАК, то же, что *Международный союз теоретической и прикладной химии*

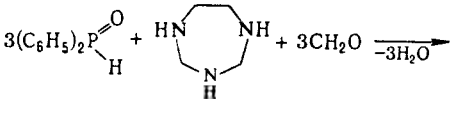
К

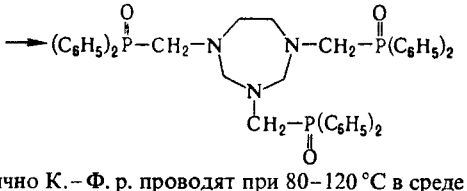
КАБА́ЧНИКА – ФИ́ЛДСА РЕА́КЦИЯ, метод синтеза α-аминофосфорильных соед., заключающийся в одновременном или последовательном действии на NH_3, первичные или вторичные амины альдегидов или кетонов и гидрофосфорильных соединений. При использовании тиогидрофосфорильных соед. образуются α-аминотиофосфорильные в-ва. Примеры К.–Ф. р.– взаимод. диэтилфосфита с ацетоном и NH_3, тетраметилдиамида фосфористой к-ты с тетраметиламиналем бензальдегида [получают из $(CH_3)_2NH$ и бензальдегида]:

$$(C_2H_5O)_2P(O)H + CH_3COCH_3 + NH_3 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C(NH_2)-P(O)(OC_2H_5)_2$$

$$[(CH_3)_2N]_2P(O)H + C_6H_5CH[N(CH_3)_2]_2 \xrightarrow{-(CH_3)_2NH} C_6H_5CH[N(CH_3)_2]-P(O)[N(CH_3)_2]_2$$

В К.–Ф. р. могут быть использованы и полифункциональные соед., напр. циклич. полиамины:





Обычно К.–Ф. р. проводят при 80–120 °С в среде полярного р-рителя. Побочные процессы – образование α-гидроксифосфорильных соед. и солей в результате алкилирования аминогрупп фосфоэфирными группами соед., образующихся на первой стадии р-ции. В ряде случаев основная р-ция осложняется дезаминированием и др. процессами.

Важная разновидность К.–Ф. р.– взаимод. фосфористой или фосфорноватистой к-т с аминоарилирующими или аминоалкилирующими агентами, напр..

$$H_3PO_2 + C_6H_5CH(O)H + C_6H_5NH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5NH-CH(C_6H_5)-P(O)(H)OH$$

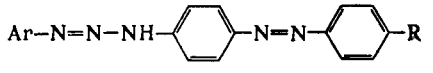
К.–Ф. р. используют для получения экстрагентов тяжелых металлов, комплексонов, лек. ср-в, ионообменных смол и др.

Р-ция открыта в 1952 М. И. Кабачником и независимо от него несколько позднее Э. Филдсом.

Лит Кабачник М И [и др], «Успехи химии», 1974, т 43, в 9, с 1554 74, Нифантьев Э Е , Химия гидрофосфорильных соединений, М , 1983, с 55 59

Э Е. Нифантьев.

КАДИО́НЫ, группа реагентов для определения Cd, относятся к диарилтриазенам. Наиб. широко применяют кадион ИРЕА [кадион С, динатриевая соль 1-(2-сульфо-4-нитрофенил)-3-[4-(4-сульфофенилазо)фенил]триазена, в ф-ле I Ar = 2-$NaOSO_2$-4-$NO_2C_6H_3$, R = SO_2ONa]; оранжево-красные кристаллы, раств. в воде, плохо – в этаноле, ацетоне, не раств в $CHCl_3$, CCl_4.



I

Реагент для спектрофотометрич. определения Cd при 530 нм и pH 9,4 в присут. ацетона (в зависимости от содержания Cd переход окраски от зеленовато-бурой до бурой и ораижево-розовой); диапазон определяемых содержаний 0,04–2 мкг/мл; определению мещают Al, Ag, Bi, Co, Cu. Реагент для экстракционно-фотометрич. определения Cd и Zn при pH соотв. 7,6–8,2 и 3–9 в смеси $CHCl_3$ и бутанола (10 : 1) в присут. 1,10-фенантролина; соотношение металл : К. ИРЕА: 1,10-фенантролин для Cd (1 : 1 : 1; $\lambda_{макс}$ комплекса 520, ε $3{,}3 \cdot 10^4$), для Zn (1 : 2 : 2; $\lambda_{макс}$ комплекса 424, ε $1{,}1 \cdot 10^4$); диапазон определяемых содержаний 11–50 мкг Cd и 13–32 мкг Zn в 5 мл р-ра.

Применение находят также кадион 2В (в ф-ле I Ar = = 4-нитро-1-нафтил, R = H) и кадион (в ф-ле I Ar = = 4-$NO_2C_6H_4$, R = H) – оранжевые кристаллы, не раств. в воде, раств. в этаноле, бензоле. Первый используют для определения Cd в крови, моче, тканях, печени и др. (диапазон определяемых содержаний 0,02–0,2 мкг/мл), второй реагент для обнаружения и спектрофотометрич. определения Cd при 530 нм и pH 9–9,5 в 0,2М р-ре KOH в ацетоне ($\lambda_{макс}$ комплекса 450 нм); в присут. поливинилпирролидона и желатина $\lambda_{макс}$ комплекса 475 нм; диапазон определяемых содержаний 0,05–0,7 мкг/мл.

Лит Щербов Д П , Матвеец М А , Аналитическая химия кадмия, М , 1973, Комплексные соединения в аналитической химии, пер с нем , М , 1975 Шестидесятная Н Л , Миляева Н М , Воронич О. Г., «Ж аналит химии», 1979, т 34, № 1, с 94–97.

Т В Чернышова

КАДИО́ – ХОДКЕ́ВИЧА РЕА́КЦИЯ, метод синтеза несимметричных диацетиленов конденсацией монозамещенных ацетиленов с бром-, реже иодацетиленами в присут. CuCl и оснований:

$$RC{\equiv}CH + BrC{\equiv}CR' \rightarrow [RC{\equiv}CCu] \xrightarrow{BrC{\equiv}CR'} \rightarrow RC{\equiv}C-C{\equiv}CR'$$

R = Alk, Ar, $-CH{=}CHC{\equiv}CH$, $-C{\equiv}CC{\equiv}CH$, $-(C{\equiv}C)_3H$, R' = Alk, Ar

Р-цию обычно проводят при т-ре от −20 до 40 °С, медленно добавляя р-р галогенопроизводного к р-ру ацетилена, содержащему основание и каталитич. кол-ва CuCl; р-рители – этанол, эфир, ТГФ и др. Для предотвращения окисления Cu^+ в р-р добавляют восстановитель – $NH_2OH \times$ × HCl. Выход продуктов количественный. В качестве оснований, связывающих выделяющийся HBr и препятствующих побочному процессу, используют водный NH_3 и амины (обычно $C_2H_5NH_2$), эффективность действия к-рых уменьшается в ряду: первичный > вторичный > третичный.

Реакц. способность ацетиленов в зиачит. степени определяется активностью промежуточного $RC{\equiv}CCu$ и уменьшается с измеиением R в след. порядке: *n*-$NO_2C_6H_4$ > C_6H_5 > > алкил.

По К.–Х. р. могут быть также синтезированы полиацетилены; при этом р-цию проводят обычно с использованием силильиой защиты, напр.:

$$ArC{\equiv}CH + BrC{\equiv}CSi(C_2H_5)_3 \rightarrow Ar(C{\equiv}C)_2Si(C_2H_5)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow Ar(C{\equiv}C)_2H \xrightarrow{BrC{\equiv}CSi(C_2H_5)_3} Ar(C{\equiv}C)_3Si(C_2H_5)_3 \quad и\ т\ д$$

Побочный процесс К – Х р – автоконденсация бромацетиленов с образованием симметричных диацетиленов, напр

$$2BrC{\equiv}CR \rightarrow R(C{\equiv}C)_2R'$$

Р-цию применяют в синтезе высоконенасыщенных прир соединений Предложена П Кадио и В Ходкевичем в 1955

Лит Эглинтон Г, МакРае В в кн Успехи органической химии пер с англ, т 4, М 1966 с 267–90 Ювченко А П [и др] «Изв АН БССР Сер хим», 1985 № 2 с 65–70 Cadiot P Chodkiewicz W, Chemistry of acetylenes, ed by H G Viehe N Y 1969 p 609 17

К В Вацуро

КАДМИЙ (от греч kadmeia – цинковая руда, лат Cadmium) Cd, хим элемент II гр периодич системы, ат н 48, ат м 112,41 Прир К состоит из восьми стабильных изотопов ^{106}Cd (1,22%), ^{108}Cd (0,88%), ^{110}Cd (12,39%), ^{111}Cd (12,75%), ^{112}Cd (24,07%) ^{113}Cd (12,26%), ^{114}Cd (28,85%) и ^{116}Cd (7,58%) Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир смеси $29\ 10^{-26}$ м^2, для ^{113}Cd $25\ 10^{-25}$ м^2 Конфигурация внеш электронной оболочки $4d^{10}5s^2$, степень окисления +2, редко +1, энергии ионизации при последоват переходе от Cd^0 к Cd^{3+} соотв 8,9939, 16,9085 и 37,48 эВ, сродство к электрону – 0,27 эВ, электроотрицательность по Полингу 1,7, атомный радиус 0,146 нм, ионный радиус (в скобках указано координац число) Cd^{2+} 0,092 нм (4), 0,101 нм (5), 0,109 нм (6), 0,117 нм (7), 0,145 нм (12)

Содержание К в земной коре $1{,}35\ 10^{-5}$% по массе, в воде морей и океанов 0,00011 мг/л Известно неск очень редких минералов, напр гринокит CdS, отавит $CdCO_3$, монтепонит CdO К накапливается в сульфидных рудах, в первую очередь в сфалерите (0,01–5,0%), особенно в маложелезистом, а также в галените (до 0,02%), халькопирите (до 0,12%), пирите (до 0,02%), блеклых рудах и станнине (до 0,2%) Извлекается попутно при переработке свинцово-цинковых и медных руд Общие мировые ресурсы К оцениваются в 20 млн т, промышленные – в 600 тыс т

Свойства. К – серебристо-белый металл с гексагон плотноупакованной кристаллич решеткой, $a = 0{,}2979$ нм, $c = 0{,}5618$ нм, $z = 2$, пространств группа $C6/mmm$, т пл 321,1 °С, т кип 766,5 °С, плотн 8,65 г/см^3, C_p^0 26,0 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 6,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 99,6 кДж/моль, S^0_{298} 51,8 Дж/(моль К), ур-ния температурной зависимости давления пара (в гПа) для твердого $\lg p = 10{,}173 - 5924T + 0{,}172T^2 + 0{,}642\ 10^{-2}\lg T$ (298–595 К), для жидкого $\lg p = 11{,}47 - 5406T + 0{,}975T^2$ (594–1040 К), температурный коэф линейного расширения 29,0 10^{-6} К$^{-1}$ (273 К), теплопроводность 92,85 Вт/(м К) при 293 К, ρ 7 10^{-8} Ом м, температурный коэф ρ 4,0 10^{-3} К$^{-1}$ (0–100 °С) Ниже 0,519 К – сверхпроводник Диамагнитен, магн восприимчивость $-0\,176\ 10^{-9}$ (20 °С) Стандартный электродный потенциал – 0,403 В

Мягкий ковкий тягучий металл, хорошо вальцуется в листы легко поддается полированию Палочки К при сгибании издают треск подобно олову Твердость по Моосу 2, по Бринеллю (для отожженного образца) 200–275 МПа, модуль Юнга 63 ГПа, предел текучести 9,8 МПа, $\sigma_{раст}$ 69 МПа, относительное удлинение 50% (20 °С)

В сухом воздухе К устойчив, во влажном на его пов-сти медленно образуется тонкая пленка оксида, предохраняющая металл от дальнейшего окисления На воздухе выше т-ры плавления К сгорает с образованием бурого CdO (см *Кадмия оксид*) Пары К реагируют с парами воды с выделением водорода Медленно взаимод с минер к-тами (легче всего с HNO_3) с образованием солей Соли К бесцветны В р рах молекулы мн солей, в частности галогенидов, сильно ассоциированы, р-ры имеют слабокислую р-цию вследствие гидролиза При действии р-ров щелочей, начиная с pH 7–8, осаждаются гидроксосоли

К восстанавливает NH_4NO_3 в конц р-рах до NH_4NO_2 Окисляется до Cd(II) р-рами $CuCl_2$, солей Fe(III) С р-рами щелочей, в отличие от Zn, не взаимодействует Выше т-ры плавления с галогенами образует *кадмия галогениды*, с халькогенами – *кадмия сульфид кадмия селенид, кадмия теллурид* С H_2, N_2, C, Si и B не реагирует Косвенными путями получены легко разлагающиеся при нагр гидрид CdH_2 и нитрид Cd_3N_2 При сплавлении К с P и As образуются соотв фосфиды и арсениды составов $Cd_3Э_2$ и $CdЭ_2$, с сурьмой – *кадмия антимонид*

Для К характерно образование амминов и др комплексных соединений Сухие соли К поглощают большие кол-ва NH_3 – до 6 молекул на 1 молекулу соли и более Гидроксид $Cd(OH)_2$ растворяется в р-рах NH_3 с образованием ионов $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, при действии NH_3 на р-ры солей К. в зависимости от условий могут образовываться амминокомплексы, содержащие от 1 до 6 молекул аммиака, при кипячении р-ров они разлагаются Труднорастворимый цианид $Cd(CN)_2$ с избытком цианидов щелочных металлов дает легкорастворимые комплексные цианиды типов $M_2[Cd(CN)_4]$ и $M_4[Cd(CN)_6]$

Водные р-ры амминов, комплексных цианидов, а также комплексов К с орг и смешанными лигандами используют в качестве электролитов при кадмировании – нанесении на пов-сть металлич изделий слоя К Кадмирование осуществляют также пиролизом *кадмийорганических соединений*

При растворении К в расплаве его галогенидов образуется Cd^+, расплавы при этом приобретают красно-черную окраску При добавлении к расплаву $AlHal_3$ он становится желто-зеленым В таких р-рах обнаружен ион Cd_2^{2+} Выделено твердое желтое соед $Cd_2[AlCl_4]_2$, к-рое при действии воды диспропорционирует с образованием Cd^0 и Cd^{2+} Ион Cd^+ образуется также при анодной поляризации р-ров $CdCl_2$ в ацетамиде и при импульсиом радиолизе водных р-ров, содержащих Cd^{2+}

Важнейшим соед К посвящены отдельные статьи, ниже приводятся сведения о нек-рых других

Арсенид Cd_3As_2 – серые кристаллы с тетрагон решеткой ($a = 1{,}267$ нм, $c = 2{,}548$ нм, $z = 8$, пространств группа $I4_1cd$), т пл 721 °С, плотн 6,21 г/см^3, $\Delta H^0_{пл}$ 32,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 92 кДж/моль, S^0_{298} 206,8 Дж/(моль К) Известны и др полиморфные модификации Устойчив на воздухе и к действию воды, к-тами медленно разлагается Полупроводник, при 300 К ширина запрещенной зоны 0,425 эВ, подвижность электронов 18000 см^2/(В с) Материал для магниторезисторов, ИК детекторов, датчиков эффекта Холла и др

Фосфид Cd_3P_2 – серые кристаллы с тетрагон решеткой ($a = 0{,}8746$ нм, $c = 1{,}228$ нм, $z = 8$, пространств группа $P4_2/nmc$), т пл 742 °С (с разл), плотн 5,60 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 155,2 кДж/моль Устойчив на воздухе и в воде, к-тами разлагается, с конц HNO_3 реагирует со взрывом Полупроводник, при 300 К ширина запрещенной зоны 0,52 эВ, подвижность электронов 1500–3600 см^2/(В с), концентрация носителей тока (3–6) 10^{17} см$^{-3}$ Получают сплавлением Р и Cd или их взаимод в парах Перспективный лазерный и полупроводниковый материал Известны также CdP_2, CdP_4, Cd_7P_{10} и Cd_6P_7

Карбонат $CdCO_3$ осаждается из р-ров солей К при действии карбонатов или гидрокарбонатов щелочных металлов и аммония, аморфный осадок содержит примесь гидроксокарбонатов Безводный карбонат кристаллизуется в ромбоэдрич решетке типа кальцита ($a = 0{,}6112$ нм, $\alpha = 47{,}4°$, $z = 2$, пространств группа $R\bar{3}c$), плотн 5,02 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 755 кДж/моль, S^0_{298} 97 Дж/(моль К) Мало раств в воде ($2{,}76\ 10^{-6}$% по массе при 20 °С), раств в разб к-тах, р-рах NH_3, солей аммония и цианидов щелочных металлов Применяется для получения др соед К

Получение. Осн источники К – промежут продукты цинкового произ-ва медно-кадмиевые кеки (осадки металлич Cd, Cu и Zn, полученные после очистки р-ров $ZnSO_4$ действием цинковой пыли, содержат 2–12% К), пуссьеры (летучие фракции при дистилляц получении Zn, 0,7–1,1% К), летучие фракции, выделенные при ректификац очистке Zn (до 40% К) К извлекают также из пылей свинцовых (содержат 0,5–5% К) и медеплавильных (0,2–0,5% К) заводов Пыли обычно обрабатывают конц H_2SO_4, а затем выщелачивают водой, из р-ров К осаждают в виде кека вместе с медью

Из медно-кадмиевых кеков и др. продуктов с высоким содержанием К. его обычно выщелачивают H_2SO_4 при одновременной аэрации воздухом; процесс ведут в присут. окислителя – марганцевой руды или оборотного марганцевого шлама из электролизных ванн. Из р-ров одно- или двукратным осаждением цинковой пылью выделяют кадмиевую губку; растворяют губку в H_2SO_4, очищают р-р от примесей действием ZnO или Na_2CO_3, методами ионного обмена и др. К. выделяют электролизом на алюминиевых катодах либо цементацией на цинке (вытеснением цинком Cd^0 из р-ров $CdSO_4$) с использованием центробежных реакторов-сепараторов.

Рафинирование металлич. К. обычно заключается в переплавке металла под слоем щелочи (для удаления Zn и Pb), иногда с добавлением Na_2CO_3, обработке расплава алюминием (для удаления Ni) и NH_4Cl (для удаления Tl). К. высокой чистоты получают электролитич. рафинированием с промежут. очисткой электролита (ионным обменом, экстракцией и др.), ректификацией металла (обычно при пониж. давлении), зонной плавкой или др. кристаллизац. методами. Сочетанием этих способов получают К. с содержанием осн. примесей (Zn, Cu и др.) 10^{-5}% по массе. Для очистки К. могут быть также использованы методы электропереноса в жидком К., электрорафинирования в расплаве NaOH, амальгамного электролиза. При сочетании зонной плавки с электропереносом наряду с очисткой может происходить и разделение изотопов К.

Определение. Качественно К. обнаруживают после отделения др. элементов по образованию желтого осадка CdS при действии H_2S, с использованием капельных р-ций с динитро-*п*-дифенилкарбазидом (фиолетово-синее окрашивание) или реактивами группы кадиоиов (желтое или розовое окрашивание). Количественно определение осуществляют: комплексонометрически – с использованием в качестве индикаторов эриохрома Т (pH 10), ксиленолового оранжевого (pH 4,5) и др.; гравиметрически – осаждением из кислых р-ров в виде CdS (с послед. переводом в $CdSO_4$) или в виде комплекса с β-нафтохинолином $(C_{13}H_9NH)_2CdI_4$; полярографическн. Для определения малых концентраций К. применяют флуоресцентные, фотометрические, нейтронно-активационный, атомно-абсорбционный и др. методы.

Применение. К. в основном (ок. 40%) используют для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы. Высокая пластичность таких покрытий обеспечивает герметичность резьбовых соединений. Кадмиевые электроды применяют в аккумуляторах (~ 20% К.), нормальных элементах Вестона. Используют К. для получения пигментов (~ 20%) и спец. припоев, полупроводниковых материалов, стабилизаторов (~ 10%) пластмасс (напр., поливинилхлорида), как компонент антифрикционных, легкоплавких и ювелирных сплавов, для изготовления регулирующих и аварийных стержней ядерных реакторов. Мировое произ-во К. (без СССР) ок. 15 000 т год (1980). Осн. производители – Япония, США, Бельгия, Канада, ФРГ, Австралия, Перу.

Пары К. и его соед. токсичны, причем К. может накапливаться в организме. Симптомы острого отравления солями К. рвота и судороги. Растворимые соед. К. после всасывания в кровь поражают центр. нервную систему, печень и почки, нарушают фосфорно-кальциевый обмен. Хронич. отравление приводит к анемии и разрушению костей. ПДК (рекомендованная) в сточных водах для солей 0,1 мг/л, в питьевой воде 0,01 мг/л.

К. открыл Ф. Штромейер в 1917

Лит Дэлиев И И, Металлургия кадмия, М, 1962, Чижиков Д М, Кадмий, 2 изд, М, 1967; Щербов Д П, Матвеец М А, Аналитическая химия кадмия, М, 1973, Арсенид и фосфид кадмия, Киш, 1976, Федоров П И, Химия и технология малых металлов. Висмут и кадмий, М., 1986

П И Федоров

КАДМИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Cd –C. Осн. типы CdR_2 (см. табл.) и Cd(R)X, где X – Hal, OR, SR и др. Соед. $CdAlk_2$ бесцв. жидкости с неприятным запахом, разлагаются при т-ре выше 150 °С, на воздухе дымят без самовозгорания. Соед. $CdAr_2$ твердые бесцв. порошки, нерастворимые в большинстве орг. р-рителей. Соед. Cd(R)Hal обычно получают и используют в виде р-ра в эфире, в к-ром, вероятно, существует сильно сдвинутое влево равновесие:

$$2Cd(R)Hal \rightleftarrows CdR_2 + CdHal_2$$

Известны К. с. типа $Cd(CH_3)OR$ и $Cd(CH_3)SR$, представляющие собой твердые ассоциаты, и соед. $[Cd(R)N_3]_n$ – координац. полимеры с высокой термич. стабильностью.

СВОЙСТВА КАДМИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ CdR_2

R	Т пл., °С	Т. кип., °С/мм рт ст.
CH_3	–4,5	106
C_2H_5	–21	64/1
изо-C_3H_7	–83	84/21
C_4H_9	–48	103/12,5
C_6H_5	174	–
2-$CH_3C_6H_4$	115	
C_6F_5	158	

К. с. менее реакционноспособны, чем цинкорг. соед.; они не реагируют с CO_2, RHal, очень медленно реагируют с альдегидами и кетонами, р-ция ускоряется в присут. солей металлов. Энергично реагируют с Hal_2 и с донорами протонов (спирты, к-ты и др.). С галогенидами металлов образуют полные металлоорг. соед.; с хлорангидридами и ангидридами к-т дают кетоны, напр.:

$$CdR_2 + R'COCl \rightarrow RCOR' + CdCl_2$$

К. с. легко окисляются O_2 воздуха, $CdAlk_2$ – с образованием $Cd(OOAlk)_2$. Соед. CdR_2 [кроме $Cd(CH_3)_2$] разлагаются на свету или при нагр. с выделением металлич. Cd.

Осн. метод синтеза К. с. – взаимод. $CdHal_2$ с RMgHal, реже с RLi. Иногда применяют р-цию обмена лигандами, напр.:

$$Cd(CH_3)_2 + B(CH_2CH{=}CH_2)_3 \rightarrow Cd(CH_2CH{=}CH_2)_2$$

Соед. Cd(R)Hal получают также р-цией CdR_2 с $CdHal_2$. Новый метод синтеза Cd(R)Hal – электрохим. окисление металлич. Cd в присут. AlkHal или ArHal. Соед. $Cd(CH_3)OR$ и $Cd(CH_3)SR$ образуются соотв. при р-ции эквимолярных кол-в $Cd(CH_3)_2$ с ROH или RSH в орг. р-рителях. $Cd(R)N_3$ синтезируют из CdR_2 и ClN_3.

Примеияют К. с. для синтеза кетонов из хлорангидридов и ангидридов к-т, а также для получения гидропероксидов окислением $CdAlk_2$ кислородом в среде орг. р-рителей и в качестве катализаторов полимеризации непредельных сосд. (иногда в смеси с $TiCl_4$).

К. с. ядовиты; ПДК 0,1 мг/м^3.

Лит Шевердина Н И, Кочешков К А, в кн Методы элементоорганической химии Цинк, кадмий, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1964, Boersma J, в кн Comprehensive organometallic chemistry, ed by G Wilkinson, v 2, Oxf, 1982, p 823–62

А С Перегудов

КА́ДМИЯ АНТИМОНИ́Д CdSb, серые кристаллы с металлич. блеском, решетка ромбическая (a = 0,6471 нм, b = = 0,8253 нм, c = 0,8526 нм, z = 8, пространств. группа *Pbca*), т. пл. 456 °С; плотн. 6,78 г/см^3; C_p^0 45,75 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 32,1 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 25,5 кДж/моль; S^0_{298} 94,7 Дж/(моль·К) К. а. полупроводник *р*-типа; при 300 К ширина запрещенной зоны 0,56 эВ, подвижность носителей тока 1980 см^2/(В с); термоэдс + 600 мкВ/К. На воздухе устойчив, в воде и орг. р-рителях не раств., разлагается минер. к-тами. Получают К. а. сплавлением элементов в инертной атмосфере. Монокристаллы выращивают по методу Чохральского. К. а. – полупроводниковый материал для термоэлектрич. приборов и фотоэлементов. Токсичен.

Известны метастабильные К. а. Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2, также имеющие полупроводниковые св-ва.

П И Федоров

КА́ДМИЯ ГАЛОГЕНИ́ДЫ, бесцв. кристаллы, расплав бромида желтый, иодида – коричневый. Св-ва К. г представлены в табл. См. также *Кадмия хлорид*.

Фторид CdF_2 кристаллизуется в кубич. решетке типа флюорита ($a = 0{,}541$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); ур-ния температурной зависимости давления пара (в гПа): $\lg p = 10{,}397 - 14089/T$ (1092 – 1255 К), $\lg p = 27{,}62 - 16170/T + 5{,}031 \lg T$ (1345 – 2020 К). Раств в воде (4,06% по массе при 20 °С, 1,80% при 100 °С). Не раств. в этаноле. Образует дигидрат $CdF_2 \cdot 2H_2O$ – кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}931$ нм, $b = 0{,}7078$ нм, $c = 0{,}8767$ нм); устойчив на воздухе, разлагается выше 40 °С. Получают CdF_2 действием HF на $CdCO_3$. Оптич материал, компонент стекол, люминофоров, лазерных материалов, твердых электролитов в хим. источниках тока

Бромид $CdBr_2$ – чешуйчатые кристаллы с перламутровым блеском; существует в двух модификациях: ромбоэдрической (для гексагон. установки $a = 0{,}3985$ нм, $c = 1{,}878$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$) и гексагональной ($a = 0{,}400$ нм, $c = 0{,}628$ нм). Известно множество политипов. Очень гигроскопичен, хорошо раств. в воде (52,9% по массе при 25 °С, 61.4% при 100 °С). Ниже 36 °С из водных р-ров кристаллизуется тетрагидрат ($\Delta H^0_{обр}$ – 1494 кДж/моль), выше – безводный бромид. Хорошо раств. в метаноле (13,9% по массе при 20 °С) и этаноле (23,3% при 20 °С), плохо – в эфире, ацетоне. Получают $CdBr_2$ бромированием Cd, действием HBr на $CdCO_3$. Катализатор в орг. синтезе, стабилизатор фотоэмульсий, компонент вирирующих составов в фотографии.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Показатель	CdF_2	$CdBr_2$	CdI_2
Т пл., °С	1072	568	388
Т кип., °С	1753	865	744
Плотн., г/см³	6,33	5,196	5,67
C^0_p, Дж/(моль К)		76,7	78,7
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 700	– 315	– 204
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	23	33	20,7
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	201	102,5	106
S^0_{298}, Дж/(моль К)	84	138,8	158,3

Иодид CdI_2 блестящие кристаллы в виде листочков с гексагон. слоистой решеткой ($a = 0{,}4240$ нм, $c = 0{,}6855$ нм, $z = 1$, пространств. группа $P\bar{3}m1$). Известно также до 200 политипов, отличающихся последовательностью расположения слоев с гексагон. и кубич. плотнейшей упаковкой. Негигроскопичен. Хорошо раств. в воде (46,4% по массе при 25 °С, 56,1% при 100 °С). В интервале от – 2,9 до – 5,3 °С из водных р-ров кристаллизуется тетрагидрат, к-рый хорошо раств. в метаноле (67,4% по массе при 20 °С), этаноле (52,5% при 20 °С), ацетоне (29% при 20 °С), плохо в эфире и бензоле Получают CdI_2 иодированием Cd при нагр. или в присут воды, действием HI на $CdCO_3$ или CdO. Катализатор в орг. синтезе, компонент пиротехн. составов, смазочных материалов.

К. г токсичны.

Лит см при ст *Кадмий* *П И Федоров*

КАДМИЯ НИТРАТ $Cd(NO_3)_2$, бесцв. кристаллы, до 158 °С устойчива β-форма с ромбич. решеткой ($a = 0{,}751$ нм, $b = 1{,}537$ нм, пространств. группа $Pca2_1$; $\Delta H^0_{обр}$ – 457,23 кДж/моль), выше 158 °С α-форма с кубич. решеткой ($a = 0{,}765$ нм); т. пл. 353 °С (с разл.). Выше 300 °С разлагается до CdO, NO_2 и O_2 Гигроскопичен. Р-римость (г в 100 г р-рителя): вода 122,7 (0 °С), 158,4 (25 °С), 681,2 (100 °С); жидкий NH_3 25,02 (– 75 °С) и 1,01 (4 °С). Раств. также в этаноле и ацетоне. Образует амминокомплексы, напр. $[Cd(NH_3)_x](NO_3)_2$, где $x = 2, 4, 6$.

Дигидрат бесцв. кристаллы; плавится инконгруэнтно при 56,8 °С; $\Delta H^0_{обр}$ – 1055,58 кДж/моль; S^0_{298} 299,9 Дж/(моль·К); гигроскопичен. Тетрагидрат - бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}583$ нм, $b = 0{,}259$ нм, $c = 1{,}100$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fdd2$); т. пл. 59,4 °С; плотн. 2,46 г/см³; C^0_p 347 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 1653,18 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 1236,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 32,6 кДж/моль. При нагр. выше т-ры плавления тетрагидрат обезвоживается сначала до дигидрата, затем до безводной соли.

Получают К. н. и его гидраты взаимод. Cd, CdO или $CdCO_3$ с разб. HNO_3. Используют его как пигмент для стекла и фарфора, компонент вирирующих составов в фотографии, промежут. продукт в синтезе высокочистого CdO и др. соединений. Токсичен. *П М Чукуров*

КАДМИЯ ОКСИД CdO, аморфное в-во или кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}46918$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$) от зеленовато-желтого до темно-коричиевого и черного цвета; т. возг. 1570 °С (летуч уже выше 900 °С); плотн. 8,2 г/см³; C^0_p 46,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 260 кДж/моль; S^0_{298} 55 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара (в гПа): $\lg p = 9{,}685 - 12310{,}5/T$ (594 – 1520 К), в парах полностью диссоциирует иа элемеиты. Полупроводник *n*-типа. Легко взаимод. с к-тами, поглощает CO_2 из воздуха, с расплавами щелочей образует соли – кадматы. Легко восстанавливается H_2 (при 300 °С), CO (выше ~ 350 °С), С (выше ~ 500 °С). Получают CdO сжиганием паров металлич. Cd, прокаливанием $Cd(OH)_2$ или $CdCO_3$. Материал электродов, компонент катализаторов орг. синтеза, шихты для получения спец. стекол, смазочных материалов.

В природе встречается как минерал монтепонит.

Токсичен; ПДК 0,1 кг/м³.

Описаны пероксиды Cd, в т.ч. CdO_2 – кристаллы с кубич. решеткой типа пирита ($a = 0{,}5311$ нм); т. разл. ок. 200 °С.

Соответствующий К. о. гидроксид $Cd(OH)_2$ известеи в трех модификациях: неустойчивой скрытокристаллической (α), содержащей избыток воды, гексагональной (β; $a = 0{,}3495$ нм, $c = 0{,}4698$ им, $z = 1$, пространств. группа $P\bar{3}m1$; плотн. 4,79 г/см³) и моноклиииой (γ; $a = 0{,}567$ им, $b = 1{,}025$ им, $c = 0{,}341$ нм, $\beta = 91{,}4°$, $z = 4$, пространств. группа Im; плотн. 4,81 г/см³). Для β-модификации $\Delta H^0_{обр}$ – 561 кДж/моль; S^0_{298} 93,0 Дж/(моль·К). Практически не раств. в воде ($2{,}6 \cdot 10^{-4}$% по массе) и орг. р-рителях. Реагирует с жидким NH_3, р-рами цианидов щелочных металлов, горячими конц. р-рами щелочей и к-тами. Выше 170 °С разлагается до CdO. Получают $Cd(OH)_2$ действием щелочи, NH_3 или $(C_2H_5)_3N$ иа р-ры солей Cd, гидролизом аммиокомплексов или кадматов, анодным растворением Cd в щелочных р-рах (β-форма), гидратацией CdO в щелочном р-ре, гидролизом кадмийорг. соед. (γ-форма). Применяют $Cd(OH)_2$ для получения соед. Cd, как аналитич. реагент, компонент активных масс кадмиевых электродов источников тока.

Токсичен; $ЛК_{50}$ 45 мг/м³ (крысы, при ингаляции 0,5–1 ч), $ЛД_{50}$ 72 кг/кг (крысы, перорально), ПДК 0,1 мг/м³. *П И Федоров*

КАДМИЯ СЕЛЕНИД CdSe, темно-красные кристаллы с гексагон. решеткой типа вюрцита ($a = 0{,}430$ нм, $c = 0{,}701$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6mc$); известны также модификации: метастабильная кубическая типа сфалерита ($a = 0{,}605$ нм, $z = 4$) и существующая при высоких давлениях кубическая типа NaCl ($a = 0{,}549$ нм). При 1300 МПа и 1252 °С сосуществуют жидкий и твердый CdSe с кристаллич. структурами типов вюрцита и NaCl. Для К. с. с кристаллич. решеткой типа вюрцита: т. пл. 1263 °С; плотн. 5,81 г/см³; C^0_p 49,41 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 43,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 212 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 143,1 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 139,7 кДж/моль; S^0_{298} 82,8 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара (в Па): $\lg p = -11090/T + 12{,}01$ (989–1325 К); температурный коэф. линейиого расширения 10^{-6} $К^{-1}$. К. с. – полупроводник; при 300 К ширина запрещенной зоны 1,74 эВ, эффективиая масса электронов проводимости $m_e = 0{,}13m_0$, дырок $m_p = 0{,}45m_0$ (m_0 масса своб. электрона), подвижиость электронов 580 $см^2/(В \cdot с)$.

К. с. при испарении диссоциирует. В К. с. растворяется Cd, р-римость (в ат. %): 0,0048 (697 °С), 0,025 (879 °С), 0,060 (1047 °С). К. с. не раств. в воде, разлагается соляной к-той, HNO_3 и H_2SO_4.

Получают К. с. из Cd и Se сплавлением или в газовой фазе, осаждением из р-ра $CdSO_4$ под действием H_2Se, р-цией CdS с H_2SeO_3, взаимод. между кадмий- и селенорг. соединениями. Монокристаллы выращивают осаждением из газовой фазы, методом Бриджмена и зонной плавкой. К. с.– активная среда в полупроводниковых лазерах, материал для изготовления фоторезисторов, фотодиодов, солнечных батарей, пигмент для эмалей, глазурей и художеств. красок. При нарушении стехиометрии или введения в кристаллы CdSe посторонних примесей, чаще всего элементов I и VII гр. периодич. системы (напр., Cu, Cl). К. с. приобретает фоточувствит. св-ва и используется в мишенях видиконов (кадмиконов), работающих в видимой области спектра, а также в электрофотографии.

Токсичен. *П. В. Ковтуненко, Я. Л. Хариф.*

КА́ДМИЯ СУЛЬФА́Т $CdSO_4$, бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}4704$ нм, $b = 0{,}4722$ нм, $c = 0{,}6565$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Pn2_1m$); плотн. 4.69 г/см^3. При 792 °С превращ. в ромбич. β-модификацию, при 859 °С – в γ-модификацию, ΔH^0 переходов соотв. 6.2 и 10,0 кДж/моль. Т. пл. 1135 °С (с разл.), выше 800 °С заметно разлагается с образованием оксисульфата $Cd_3O(SO_4)_2$; C_p^0 99,6 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 934,4 кДж/моль; S^0_{298} 123.0 Дж/(моль·К). Раств. в воде (43,5% по массе при 25 °С). не раств. в орг. р-рителях.

Из водных р-ров до 43 °С кристаллизуется в виде гидрата $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ – прозрачных кристаллов с моноклинной решеткой ($a = 0{,}944$ нм, $b = 1.187$ нм, $c = 1{,}649$ нм, $\beta = 117{,}26°$, $z = 4$, пространств. группа $I2\,a$): плотн. 3,084 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 1731,8 кДж/моль; показатели преломления: больший N_g 1,572, меньший N_p 1,527. Устойчив на воздухе. При нагр. до ~ 110 °С обезвоживается до моногидрата, при ~ 200 °С – до безводной соли. Выше 43.5 °С из водного р-ра кристаллизуется моногидрат, к-рый существует в виде двух кристаллич. модификаций (т-ра полиморфного перехода 74,5 °С). Ниже 0 °С может кристаллизоваться метастабильный гептагидрат.

В водных р-рах К. с. слабо гидролизован. При подщелачивании до pH ~ 8 выпадает осадок гидроксисульфата $CdSO_4 \cdot 3{,}5Cd(OH)_2 \cdot H_2O$, к-рый постепенно превращ. в $CdSO_4 \cdot 3Cd(OH)_2 \cdot H_2O$. Выше 50 °С осаждается $CdSO_4 \times 2Cd(OH)_2$. С сульфатами щелочных металлов и аммония образует двойные сульфаты.

Получают К. с. взаимод. Cd, CdO или $CdCO_3$ с H_2SO_4 с послед. упариванием или высаливанием серной к-той. К. с. – промежут. продукт при получении Cd и многих его соед.; компонент электролита в нормальном элементе Вестона; адсорбент для газовой хроматографии; компонент люминесцентных материалов.

Токсичен; ПДК 0,2 мг/м^3. *П. И. Федоров.*

КА́ДМИЯ СУЛЬФИ́Д CdS, кристаллы от лимонно-желтого до оранжево-красного цвета; кристаллич. решетка гексагон. типа вюрцита ($a = 0.41368$ нм, $c = 0{,}67163$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6mc$): известны также кубич. модификации: метастабильная типа сфалерита ($a = 0{,}5832$ нм, $z = 4$); типа NaCl ($a = 0{,}527$ нм при 9 ГПа, $z = 4$), существующая при комнатной т-ре и давлении выше 1,6 ГПа; типа α-AgI, устойчивая при 427 °С и 1,7 2.0 ГПа. Для К. с. с кристаллич. решеткой типа вюрцита: т. пл. 1475 °С; плотн. 4,824 г/см^3; C_p^0 47,32 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{возг}$ 225 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 156,9 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 153,2 кДж моль; S^0_{298} 71,1 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара (в Па): $\lg p = -11760/T + 12{,}49$ (923–1427 К); температурный коэф. линейного расширения (4,1 6,5)·10^{-6} К$^{-1}$. К. с. полупроводник; при 300 К ширина запрещенной зоны 2,4 эВ, эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0{,}204m_0$, дырок $m_p = 0{,}50m_0$ (m_0 – масса своб. электрона), подвижность электронов 120 см^2/(В·с).

При испарении К. с. диссоциирует. В К. с. растворяется Cd, р-римость (в ат. %): 0,0013 (797 °С), 0.004 (927 °С), 0,006 (997 °С). К. с. не раств. в воде, разлагается конц. соляной к-той, HNO_3 и H_2SO_4.

Получают К. с. взаимод. паров Cd и S, осаждением из р-ра под действием H_2S или Na_2S, р-циями между кадмий- и сераорг. соединениями. Монокристаллы выращивают осаждением из газовой фазы, методом Бриджмена и зонной плавкой. К. с. – активная среда в полупроводниковых лазерах, материал для изготовления фотоэлементов, солнечных батарей, фотодиодов, светодиодов, люминофор, пигмент для художеств. красок, стекла и керамики.

В природе К. с. встречается в виде минерала гринокита.

Токсичен; ПДК 0,1 мг/м^3. *П. В. Ковтуненко, Я. Л. Хариф.*

КА́ДМИЯ ТЕЛЛУРИ́Д CdTe, кристаллы от темно-серого до темно-коричневого цвета; кристаллич. решетка кубическая типа сфалерита ($a = 0{,}6478$ нм, $z = 4$, пространств. группа $F\bar{4}3m$); известны также модификации: метастабильная гексагональная типа вюрцита ($a = 0{,}457$ нм, $c = 0{,}747$ нм, $z = 2$); кубическая типа NaCl ($a = 0{,}549$ нм, $z = 4$), существующая при давлениях выше 2,1 ГПа; гексагональная типа β-Sn ($a = 0{,}586$ нм, $c = 0{,}294$ нм, $z = 4$), устойчивая при давлениях выше 10 ГПа. При 1017 °С и 2,1 ГПа сосуществуют жидкий и твердый CdTe с кристаллич. решетками типов сфалерита и NaCl. Для К. т. с кристаллич. решеткой типа сфалерита: т. пл. 1092 °С; плотн. 5,86 г/см^3; C_p^0 50,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 44,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 192 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 100,4 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ – 98,55 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара (в Па): $\lg p = -10030/T + 11{,}86$ (822–1197 К); температурный коэф. линейного расширения (5,0–5,5)·10^{-6} К$^{-1}$. К. т. – полупроводник; при 300 К ширина запрещенной зоны 1,5 эВ, эффективная масса электронов проводимости $m_e = 0{,}14m_0$, дырок $m_p = 0{,}35m_0$ (m_0 – масса своб. электрона), подвижность электронов 1050 см^2/(В·с).

К. т. при испарении диссоциирует на Cd и Te_2. В К. т. растворяются Cd и Te, р-римость (в ат. %): Cd – 0,1 (550 °С), 0,03 (850 °С); Te – 0,03 (850 °С). К. т. не раств. в воде, разлагается конц. соляной к-той, HNO_3 и H_2SO_4.

Получают К. т. из Cd и Te сплавлением или взаимод. в газовой фазе. Монокристаллы и эпитаксиальные пленки выращивают осаждением из газовой фазы или из р-ра в расплаве Cd и Te. К. т. – материал фоторезисторов, фотодиодов, солнечных батарей, детекторов ядерных излучений и видиконов.

Токсичен. *П. В. Ковтуненко, Я. Л. Хариф.*

КА́ДМИЯ ХЛОРИ́Д $CdCl_2$, белое жемчугоподобное в-во или бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}385$ нм, $c = 1{,}746$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$); т. пл. 568,5 °С, т. кип. 964 °С; плотн. 4,047 г/см^3; $\Delta H^0_{пл}$ 31,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 121 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 390,8 кДж/моль; S^0_{298} 115,3 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара над жидким К. х. (в гПа): $\lg p = 28{,}457 - 9349/T + 5{,}787 \lg T$. Раств. в воде (53,2% по массе при 20 °С), спирте (1,5% при 25 °С), не раств. в серном эфире и ацетоне. Гигроскопичен. На воздухе выше ~ 700 °С окисляется до CdO. Расплав растворяет металлич. Cd (~ 15 мол. % Cd при 600 °С).

Из водных р-ров кристаллизуется $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$, выше 34 °С – моногидрат, ниже – 5,3 °С – тетрагидрат. Гидрат с 2,5 молекулами воды – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой; плотн. 3,327 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ – 1133 кДж/моль; малогигроскопичен, в сухом воздухе выветривается; полностью обезвоживается выше 170 °С. В водных р-рах К. х. слабо гидролизован. При подщелачивании их выпадают осадки гидроксихлоридов. С хлоридами щелочных металлов и аммония К. х. образует двойные хлориды.

К. х. получают взаимод. Cd с конц. соляной к-той, безводный – термич. разложением NH_4CdCl_3 при 600 °С или хлорированием металла при 500 °С с послед. отгонкой $CdCl_2$.

К. х. – компонент электролита в кадмиевых гальванич. элементах; протрава при крашении и печатании тканей; компонент сорбентов для газовой хроматографии, вирирующих составов в фотографии, катализаторов орг. синтеза, флюсов для выращивания полупроводниковых кристаллов; исходное в-во для получения кадмийорг. соединений.

Токсичен; ПДК 0,2 мг/м^3.

Лит. см. при ст. *Кадмий.* *П. И. Федоров.*

КАЗЕ́ИН (от лат. caseus – сыр), осн. белковая фракция коровьего молока; относится к запасным белкам. Представляет собой смесь неск. фосфопротеидов (осн. компоненты – α_s, β- и κ-К.) сходной структуры. В коровьем молоке содержание К. составляет 2,8–3,5% по массе (от всех белков молока – ок. 80%), в женском – в два раза меньше. Содержание α_s-, β- и κ-К. от всего К. составляет соотв. 54,2, 30,1 и 13,3%. В фракцию К. входит также γ-К. (2,5% от всего К.) – продукт частичного протеолиза β-К., катализируемого протеиназой молока. Осн. компоненты К. имеют генетич. варианты, отличающиеся неск. аминокислотными остатками. Изучена первичная структура всех К. и их физ.-хим. св-ва. Эти белки имеют мол. массу ок. 20 тыс., изоэлектрич. точку (p*I*) ок. 4,7. Содержат повыш. кол-ва пролина (полипептидная цепь имеет β-структуру), устойчивы к действию денатурантов. Остатки фосфорной к-ты (обычно в виде Са-соли) образуют сложноэфирную связь гл. обр. с гидроксигруппой остатков серина. Высушенный К. – белый порошок без вкуса и запаха, практически не раств. в воде и орг. р-рителях, раств. в водных р-рах солей и разб. щелочей, из к-рых выпадает в осадок при подкислении.

К. обладает способностью к створаживанию. Этот процесс имеет ферментативную природу. У новорожденных в желудочном соке содержится особая протеиназа – реннин, или химозин, к-рый отщепляет от κ-К. гликопептид с образованием т. наз. пара-κ-К., обладающего способностью к полимеризации. Этот процесс – первая стадия створаживания всего К. У взрослых животных и человека образование пара-κ-К. происходит в результате действия пепсина. По способности к створаживанию К. сходен с фибриногеном плазмы крови, к-рый при действии тромбина превращ. в легко полимеризующийся фибрин. Считается, что фибриноген является эволюц. предшественником К. Способность к створаживанию имеет большое значение для эффективной ассимиляции новорожденными молока, т. к. обеспечивает его задержку в желудке.

К. легко доступен для пищеварит. протеиназ уже в нативном состоянии, в то время как все глобулярные белки приобретают это св-во при денатурации. При частичном протеолизе К., происходящем при ассимиляции молока новорожденными, образуются физиологически активные пептиды, регулирующие такие важные ф-ции, как пищеварительную, кровоснабжение мозга, активность центр. нервной системы и др.

Для выделения К. снятое молоко подкисляют до pH 4,7, что вызывает выпадение К. в осадок.

К. содержит все необходимые организму аминокислоты (в т. ч. незаменимые), является главной составной частью творога и сыра; служит пленкообразователем в произ-ве клеев (см. *Клеи природные*) и клеевых красок, а также сырьем для пластмасс и волокон.

Лит Черников М. П., Протеолиз и биологическая ценность белков (Казеины как собственно пищевые белки), М., 1975; Jenness R., в кн. Lactation, v. 3, N. Y. L., 1974, p. 1–107; Renner E., Milch und Milchprodukte in der Ernährung des Menschen, 4 Aufl., Munch, 1982. *М. П. Черников*

КАЛАНДРОВА́НИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, см. *Полимерных материалов переработка.*

КА́ЛИЙ (от араб. аль-кали – поташ; лат. Kalium) K, хим. элемент I гр. периодич. системы; относится к *щелочным металлам*, ат. и. 19, ат. м. 39,0983. Состоит из двух стабильных изотопов ^{39}K (93,259%) и ^{41}K (6,729%), а также радиоактивного изотопа ^{40}K ($T_{1/2}$ $1{,}32\cdot10^9$ лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $1{,}97\cdot10^{-28}$ м². Конфигурация внеш. электронной оболочки $4s^1$; степень окисления +1; энергия ионизации $K^0 \rightarrow K^+ \rightarrow K^{2+}$ соотв. 4,34070 эВ и 31,8196 эВ; сродство к электрону 0,47 эВ; электроотрицательность по Полингу 0,8; атомный радиус 0,2313 нм, ионный радиус (в скобках указано координац. число) K^+ 0,151 нм (4), 0,152 нм (6), 0,160 нм (7), 0,165 нм (8), 0,178 нм (12).

Содержание в земной коре 2,41% по массе. Осн. минералы: сильвин KCl, карналлит $KCl\cdot MgCl_2\cdot 6H_2O$, калиевый полевой шпат (ортоклаз) $K[AlSi_3O_8]$, мусковит калиевая слюда) $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, каинит $KCl \times MgSO_4\cdot 3H_2O$, полигалит $K_2SO_4\cdot MgSO_4\cdot 2CaSO_4\cdot 2H_2O$, алунит $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$.

Свойства. К. – мягкий серебристо-белый металл с кубич. решеткой, $a = 0{,}5344$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$. Т. пл. 63,51 °С, т. кип. 761 °С; плотн. 0,8629 г/см³; C_p^0 29,60 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 2,33 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 89,0 кДж/моль; S^0_{298} 64,68 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара (в мм рт. ст.): $\lg p = 7{,}34 - 4507/T$ (373–474 К); ρ $6{,}23\cdot10^{-8}$ Ом·м (0 °С), $8{,}71\cdot10^{-8}$ Ом·м (25 °С) и $13{,}38\cdot10^{-8}$ Ом·м (77 °С); γ 0,114 Н/м (334 К), η $5{,}096\cdot10^{-4}$ Н·с/м² (350 К); теплопроводность 99,3 Вт/(м·К) при 273 К и 44,9 Вт/(м·К) при 473 К; при 273–323 К температурные коэф. линейного и объемного расширения составляют соотв. $8{,}33\cdot10^{-5}$ K^{-1} и $2{,}498\cdot10^{-4}$ K^{-1}. К. может обрабатываться прессованием и прокаткой.

К. химически очень активен. Легко взаимод. с O_2 воздуха, образуя *калия оксид* K_2O, пероксид K_2O_2 и надпероксид KO_2; при нагр. на воздухе загорается. С водой и разб. к-тами взаимод. со взрывом и воспламенением, причем H_2SO_4 восстаивливается до S^{2-}, S^0 и SO_2, а HNO_3 – до NO, N_2O и N_2. При нагр. до 200–350 °С реагирует с H_2 с образованием гидрида KH. Воспламеняется в атмосфере F_2, слабо взаимод. с жидким Cl_2, но взрывается при соприкосновении с Br_2 и растирании с I_2; при контакте с межгалогенными соед. воспламеняется или взрывается. С S, Se и Te при слабом нагревании образует соотв. K_2S, K_2Se и K_2Te, при нагр. с P в атмосфере азота – K_3P и K_2P_5, с графитом при 250–500 °С – слоистые соед. состава C_8K – $C_{60}K$. С CO_2 не реагирует заметно при 10–30 °С; стекло и платину разрушает выше 350–400 °С.

К. раств. в жидком NH_3 (35,9 г в 100 мл при – 70 °С), анилине, этилендиамине, ТГФ и диглиме с образованием р-ров с металлич. проводимостью. Р-р в NH_3 имеет темно-синий цвет, в присут. Pt и следов воды разлагается, давая KNH_2 и H_2. С азотом К. не взаимод. даже под давлением при высоких т-рах. При взаимод. с NH_4N_3 в жидком NH_3 образуется азид KN_3.

К. не раств. в жидких Li, Mg, Cd, Zn, Al и Ga и не реагирует с ними. С натрием образует интерметаллид KNa_2 (плавится инконгруэнтно при 7 °С), с рубидием и цезием – твердые р-ры, для к-рых миним. т-ры плавления составляют соотв. 32,8 °С (81,4% по массе Rb) и – 37,5 °С (77,3% Cs). С ртутью дает амальгаму, содержащую два меркурида – KHg_2 и KHg (т. пл. соотв. 270 °С и 180 °С). С таллием образует KTl (т. пл. 335 °С), с оловом – K_2Sn, KSn, KSn_2 и KSn_4, со свинцом – KPb (т. пл. 568 °С) и фазы состава K_2Pb_3, KPb_2 и KPb_4, с сурьмой – K_3Sb и KSb (т. пл. соотв. 812 и 605 °С), с висмутом – K_3Bi, K_3Bi_2 и KBi_2 (т. пл. соотв. 671, 420 и 553 °С).

К. энергично взаимод. с оксидами азота, а при высоких т-рах – с CO и CO_2. Восстанавливает B_2O_3 и SiO_2 соотв. до B и Si, оксиды Al, Hg, Ag, Ni и др. – до своб. металлов, сульфаты, сульфиты, нитраты, нитриты, карбонаты и фосфаты металлов – до оксидов или своб. металлов. Со спиртами К. образует алкоголяты, с галогеналкилами и галогенарилами – соотв. калийалкилы и калийарилы.

Важнейшим соед. К. посвящены отд. статьи (см., напр., *Калия гидроксид, Калия иодид, Калия карбонат, Калия хлорид*). Ниже приводятся сведения о др. важных соединениях.

Пероксид K_2O_2 – бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}6736$ нм, $b = 0{,}7001$ нм, $c = 0{,}6479$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pnnn$); т. пл. 545 °С; плотн. 2,40 г/см³; C_p^0 90,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 20,5 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ – 443,0 кДж/моль; S^0_{298} 117 Дж/(моль·К). На воздухе K_2O_2 мгновенно окисляется до KO_2; энергично взаимод. с водой с образованием KOH и O_2, с CO_2 дает K_2CO_3 и O_2. Получают пероксид пропусканием дозированного кол-ва O_2 через р-р К. в жидком NH_3, разложением KO_2 в вакууме при 340–350 °С.

Надпероксид KO_2 – желтые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}5704$ нм, $c = 0{,}6699$ нм, $z = 4$, пространств. группа $I4/mmm$; плотн. 2,158 г/см³); выше 149 °С переходит в кубич. модификацию ($a = 0{,}609$ нм); т. пл. 535 °С; C_p^0 77,5

Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −283,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 20,6 кДж/моль; S^0_{298} 125,4 Дж/(моль·К); парамагнетик. Сильный окислитель. Взаимод. с водой с образованием KOH и O_2. Диссоциирует, напр., в бензоле, давая анион-радикал O_2^-. Сера при нагр. с KO_2 воспламеняется и дает K_2SO_4. С влажными CO_2 и CO надпероксид образует K_2CO_3 и O_2, с NO_2 – KNO_3 и O_2, с SO_2 – K_2SO_4 и O_2. При действии конц. H_2SO_4 выделяется O_3, при р-ции с NH_3 образуются N_2, H_2O и KOH. Смесь KO_2 с графитом взрывает. Получают надпероксид сжиганием К. в воздухе, обогащенном влажным O_2 и нагретом до 75–80 °С.

Озонид KO_3 – красные кристаллы с тетрагон. решеткой (a = 0,8597 нм, c = 0,7080 нм, пространств. группа *I4/mcm*); плотн. 1,99 г/см³; устойчив только при хранении в герметически закрытых сосудах ниже 0 °С, при более высокой т-ре распадается на KO_2 и O_2; C^0_p 75 Дж/(моль·К); S^0_{298} 105 Дж/(моль·К); парамагнетик. Р-римость в жидком NH_3 (г в 100 г); 14,82 (−35 °С), 12,00 (−63,5 °С), эвтектика NH_3 – KO_3 (5 г в 100 г NH_3) имеет т. пл. −80 °С; при длит. хранении аммиачные р-ры разлагаются на NH_4O_3 и KNH_2. Раств. в фреонах. KO_3 – сильный окислитель; мгновенно реагирует с водой уже при 0 °С, давая KOH и O_2; с влажным CO_2 образует K_2CO_3 и $KHCO_3$. Получают: взаимод. смеси O_3 и O_2 с KOH или KO_2 при т-ре ниже 0 °С с послед. экстракцией жидким NH_3; озонированием суспензии KO_2 или KOH во фреоне 12.

Надпероксид, пероксид и озонид К. – компоненты составов для регенерации воздуха в замкнутых системах (шахты, подводные лодки, космич. корабли).

Гидрид KH – бесцв. кристаллы с кубич. решеткой (a = = 0,570 нм, z = 4, пространств. группа *Fm3m*); т. пл. 619 °С при давлении водорода 6.86 МПа; плотн. 1,52 г/см³; C^0_p 38,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −57.8 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 21,3 кДж/моль; S^0_{298} 50,2 Дж/(моль·К). Разлагается при нагр. на К. и H_2. Сильный восстановитель. Воспламеняется во влажном воздухе, в среде F_2 и Cl_2. Энергично взаимод. с водой, давая KOH и H_2. При нагр. с N_2 или NH_3 образует KNH_2, с H_2S – K_2S и H_2, с расплавл. серой – K_2S и H_2S, с влажным CO_2 – HCOOK, с CO – HCOOK и С. Получают KH взаимод. К. с избытком H_2 при 300–400 °С. Гидрид восстановитель в неорг. и орг. синтезах.

Азид KN_3 – бесцв. кристаллы с тетрагон. решеткой (a = = 0,6094 нм, c = 0,7056 нм, z = 4, пространств. группа *I4/mcm*); C^0_p 76,9 Дж (моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1,7 кДж/моль; S^0_{298} 104,0 Дж/(моль·К); т. пл. 354 °С, выше разлагается на К. и азот; плотн. 2,056 г см³. Р-римость (г в 100 г р-рителя): вода −41,4 (0 °С), 105,7 (100 °С), этанол – 0,137 (16 °С). В эфире и бензоле раств. плохо. Водой гидролизуется; эвтектика H_2O – KN_3 (35,5 г в 100 г) имеет т. пл. −12 °С. Получают: взаимод. N_2O с расплавл. KNH_2 при 280 °С; действием KOH на р-р HN_3.

Получение. К. производят взаимод. Na с KOH при 380–450 °С или KCl при 760–890 °С. Р-ции проводят в атмосфере N_2. Взаимод. KOH с жидким Na осуществляют противотоком в тарельчатой колонне из Ni. При р-ции с KCl пары Na пропускают через расплав KCl. Продукт р-ций – сплав K – Na. Его подвергают ректификации и получают К. с содержанием примесей (в % по массе): 1 10^{-3} Na и 1 10^{-4} Cl. Кроме того, К. получают: вакуум-термич. восстановлением KCl карбидом CaC_2, сплавами Si Fe или Si Al при 850–950 °С и остаточном давлении 1.33 13,3 Па; нагреванием $K_2Cr_2O_7$ с Zr при 400 °С; электролизом KOH с железным катодом; электролизом KCl (или его смеси K_2CO_3) с жидким свинцовым катодом при 680–720 °С с послед. разделением K и Pb вакуумной дистилляцией; электролизом 50%-ного р-ра KNH_2 в жидком NH_3 при 25 °С и давлении 0,75 МПа с амальгамой К. в качестве анода и катодом из нержавеющей стали, при этом образуется 30%-ный р-р К. в жидком NH_3, к-рый выводится из аппарата для отделения К.

Определение. Качественно К. обнаруживают по розово-фиолетовому окрашиванию пламени и по характерным линиям спектра: 404,41, 404,72, 766,49, 769,90 нм. Наиб. распространенные количеств. методы, особенно в присут. др. щелочных металлов, – эмиссионная пламенная фотометрия (чувствительность $1 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл) и атомно-абсорбц. спектрометрия (чувствительность 0,01 мкг/мл). В меньшей степени используются химико-спектральный и спектрофотометрич. методы с применением дипикриламина (чувствительность 0,2–1,0 мкг/мл). При большом содержании К. в пробе применяют гравиметрич. метод с осаждением К. в виде тетрафенилбората, $K_2[PtCl_6]$ или $KClO_4$ в среде бутаиола.

Применение. К. – материал электродов в хим. источниках тока; компонент катодов-эмиттеров фотоэлементов и термоэмиссионных преобразователей, а также фотоэлектронных умножителей; геттер в вакуумных радиолампах; активатор катодов газоразрядных устройств. Сплав К. с Na – теплоноситель в ядерных реакторах. Радиоактивный изотоп ^{40}K служит для определения возраста горных пород (калий-аргоновый метод). Искусств. изотоп ^{42}K ($T_{1/2}$ 12,52 года) – радиоактивный индикатор в медицине и биологии.

К. – важнейший элемент (в виде соед.) для питания растений (см. *Калийные удобрения*).

К. вызывает сильные ожоги кожи, при попадании мельчайших его крошек в глаза тяжело их поражает, возможна потеря зрения. Загоревшийся К. заливают минер. маслом или засыпают смесью талька и NaCl. Хранят К. в герметически закрытых железных коробках под слоем обезвоженного керосина или минер. масла. Отходы К. утилизируют обработкой их сухим этанолом или пропанолом с послед. разложением образовавшихся алкоголятов водой.

К. открыл Г. Дэви в 1807.

Лит.: Натрий и калий, Л., 1959; Кореиман И. М., Аналитическая химия калия, М., 1964; Теплофизические свойства щелочных металлов, М., 1970 (Тр. МЭИ, в. 75); Вольнов И. И., Перекисные соединения щелочных металлов, М., 1980. *Б. Д. Степин.*

КАЛИ́ЙНАЯ СЕЛИ́ТРА, то же, что *калия нитрат*.

КАЛИ́ЙНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, содержат в качестве осн. питательного элемента калий. Важнейшие виды: техн. хлорид калия KCl (58–62% K_2O), техн. сульфат калия K_2SO_4 (45–50% K_2O), калимагнезия $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ (26–28% K_2O), т. наз. калийная смешанная соль (30–50% K_2O), получаемая мех. смешением тонкоизмельченной сильвинитовой руды $KCl \cdot NaCl$ с техн. KCl. Хлорид калия и калийная смешанная соль гигроскопичны и слеживаются при перевозках и хранении, сульфат калия и калимагнезия малогигроскопичны и не слеживаются. Калийные соли, к-рые содержатся в удобрениях, хорошо растворяются в воде.

Наиб. распространенное удобрение – KCl. Сырьем для его произ-ва служат сильвинитовые руды (12–30% K_2O), к-рые состоят преим. (95–98%) из сильвина KCl и галита NaCl с небольшими примесями солей Mg и Ca и не растворяющихся в воде глинистых шламов. Иногда перерабатывают карналлитовые руды (12–13% K_2O), где калий находится в виде карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (70–75%). Сырье для получения K_2SO_4 и калимагнезии – полиминер. руды (10–12% K_2O), в состав к-рых входят гл. обр. каинит $KCl \cdot MgSO_4 \times \times 3H_2O$ и лангбейнит $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$. Важнейшие запасы калийных руд и произ-ва на их основе К. у. сосредоточены в СССР (Пермская область, Казахстан, Украина, Белоруссия), Канаде (Саскачеван), США (Нью-Мексико, Калифорния), ГДР (Штасфурт), ФРГ (Ганновер, Гарц, Гессен, Баден), Франция (Эльзас), Италия (о. Сицилия).

Переработка калийных руд осуществляется неск. методами. Флотационный метод основан на разл. смачиваемости в насыщ. водных р-рах частиц минералов и накоплении их на пов-сти раздела фаз (см. *Флотация*). При получении К. у. широко применяют т. наз. пенную флотацию, когда мелкие частицы (0,3–0,8 мм) руды благодаря добавлению флотореагентов избирательно прилипают к пропускаемым через р-р мелким пузырькам воздуха и выносятся на пов-сть, образуя сгущаемую в дальнейшем пену. Переработка флотац. методом полиминер. руд приводит к получению концентрата, к-рый содержит 18–19% K_2O и 8–10% MgO.

Галургич. метод основан на разл. характере изменения р-римости минералов, напр. сильвина и галита, при повыше-

нии т-ры: р-римость KCl возрастает, NaCl – снижается. Измельченную (куски размером менее 5 мм) сильвинитовую руду обрабатывают при высокой т-ре (110–114 °С) насыщенным при 25–30 °С р-ром солей. При этом из руды в р-р переходит только KCl, а NaCl остается в твердой фазе, к-рую отделяют от р-ра фильтрованием, обезвоживают и удаляют в отвал. Горячий р-р охлаждают до 25–30 °С на вакуум-кристаллизац. установке с послед. обезвоживанием и сушкой кристаллов KCl. Маточный р-р нагревают и возвращают на обработку исходной руды. В зависимости от состава полиминер. руд описанным методом можно получать калимагнезию, или сульфат калия. Последний производят также т. наз. конверсионным методом – взаимодействием KCl с сульфатами Na и Mg. Вследствие сравнительно малой р-римости в воде K_2SO_4 выпадает в осадок, к-рый отфильтровывают и высушивают, а соответствующий хлорид остается в р-ре.

Электростатич. сепарация заключается в образовании на пов-сти измельченных до 2 мм частиц руды при их нагревании (100–120 °С) и обработке спец. реагентами (напр., салициловой к-той) разноименных электрич. зарядов с послед. их разделением в барабанном, трубчатом или др. электростатич. сепараторе. Данным методом вырабатывают в настоящее время только KCl.

При флотац. методе получают кристаллы KCl размером 0,30 мм (ок. 70%), при галургическом – 0,15 мм (ок. 50%). В последнем случае благодаря регулируемой вакуум-кристаллизации удается получать непылящий продукт с размерами кристаллов 0,6–1,0 мм, а при гранулировании мелкозернистого KCl на валковых прессах – гранулы с размерами от 1 до 4 мм. Для устранения слеживаемости при хранении KCl и калийной смешанной соли их обрабатывают спец. реагентами, напр. алифатич. аминами C_{16}–C_{20} (200 г/т).

Присутствие калия в растениях оказывает значит. влияние на обмен в них в-в и рост. При внесении К. у. в почву повышаются засухоустойчивость и морозостойкость, а также устойчивость с.-х. культур к болезням. К. у. применяют обычно на фоне фосфорных или фосфорных и азотных удобрений, гл. обр. на дерново-подзолистых почвах, чаще на песчаных и супесчаных, а также на осушенных торфяниках, кремнеземах, серых лесных, выщелоченных почвах. Особенно эффективны К. у. при внесении под картофель, овощные и плодово-ягодные культуры, сахарную свеклу, лен, подсолнечник, бобовые многолетние травы, кормовые корнеплоды и др. Бесхлорные К. у. вносят в осн. под культуры, отрицательно реагирующие на введение в почву хлора (эфирномасличные, цитрусовые, чай, табак и т. п.). Дозы внесения К. у. в СССР 45–120 кг/га. Мировое произ-во К. у. (в пересчете на K_2O) более 28 млн. т/год, в т. ч. в СССР 10,4 млн. т/год (1986).

Лит Соколовский А А., Уианянц Т П., Краткий справочник по минеральным удобрениям, М., 1977, Кашкаров О Д., Соколов И Д., Технология калийных удобрений, Л., 1978, Технология калийных удобрений, под ред В В Печковского, 2 изд., Минск, 1978, Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред В М Борисова, 2 изд., М., 1980, Галургия Теория и практика, под ред И Д Соколова, Л., 1983 *И Д Соколов*

КАЛИФО́РНИЙ (от назв. штата Калифорния, США; лат. Californium) Cf, искусств. радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 98; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 17 изотопов с мас. ч. 240–256. Наиб. долгоживущие изотопы ^{249}Cf ($T_{1/2}$ 352 года), ^{251}Cf ($T_{1/2}$ 900 лет) и ^{252}Cf ($T_{1/2}$ 2,64 года) α-излучатели (^{252}Cf также испускает нейтроны спонтанного деления). Полагают, что ^{254}Cf образуется при взрывах нек-рых сверхновых звезд.

Конфигурация внешних электронных оболочек атома $5f^{10}6s^26p^67s^2$; степени окисления +2, +3 (наиб. устойчива), +4; электроотрицательность по Полингу 1,2; атомный радиус 0,169 нм, ионные радиусы 0,0962 нм для Cf^{3+} и 0,082 нм для Cf^{4+}.

Свойства. К. – чрезвычайно летучий металл. Существует в двух модификациях: ниже 600 °С устойчива α-форма с гексагон. решеткой, a = 0,339 нм, c = 1,101 нм, z = 2; выше 600 °С устойчива модификация с кубич. гранецентрир. решеткой (a = 0,494 нм при 600–725 °С и a = 0,575 нм выше 725 °С). Т. пл. 900 °С, т. кип. 1227 °С; C_p^0 29 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{возг}$ 163 кДж/моль; S^0_{298} 77 Дж/(моль·К).

По хим. св-вам К. во многом подобен лантаноидам. Характеристика нек-рых соед. К. приведена в таблице. Сесквиоксид Cf_2O_3 с кубич. решеткой (т. пл. 1750 °С) получают сжиганием на воздухе при 1400 °С ионита, на к-ром сорбированы ионы Cf^{3+}. При нагр. в токе H_2 при 1450 °С кубич. модификация переходит в моноклинную. Cf_2O_3, полученный при β-распаде Bk_2O_3 после 1490 сут, имеет гексагон. решетку. Диоксид CfO_2 получают окислением Cf_2O_3 кислородом при 300 °С и давлении 10 МПа; выше 400 °С разлагается. Восстановлением тригалогенидов К. водородом при 550–650 °С получают дигалогениды CfX_2 (X – Cl, Br, I). Трихлорид (т. пл. 545 °С) и трибромид синтезируют взаимод. Cf_2O_3 соотв. с HCl (при 520 °С) и HBr (при 675 °С), триодид – р-цией $CfCl_3$ с HI при 550 °С, трифторид – из Cf_2O_3 с HF в атмосфере H_2 при 600 °С, тетрафторид – фторированием CfF_3, $CfCl_3$ или Cf_2O_3 фтором при 450 °С и давлении 0,3 МПа. Нагреванием Cf_2O_3 в присут. смеси паров воды и соответствующего галогеноводорода получены CfOCl, CfOBr, а также CfOI с гексагон. решеткой и CfOF – с кубической. Сесквисульфид синтезирован при 1100 °С по р-ции: $Cf_2O_3 + CS_2 + H_2 \rightarrow Cf_2S_3 + CO_2 + H_2O$.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ КАЛИФОРНИЯ

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры решетки			
			a, нм	b, нм	c, нм	угол, град
Cf_2O_3	Бесцв.	Кубич.	1,0796–1,0809	–	–	
	Желтоватый	Моноклинная	1,4121	0,3592	0,8809	100,34
		Гексагон	0,372		0,596	–
CfO_2	Черный	Кубич	0,5310	–		–
$CfBr_2$	Желтый	Гексагон.	1,1500	–	0,7109	
CfI_2	Темно-фиолетовый	Ромбоэдрич.	0,7434	–		35,83
		Гексагон	0,4557	–	0,6992	–
$CfCl_3$	Ярко-желтый	Гексагон	0,7379	–	0,4090	
		Орторомбич	0,3869	1,1750	0,8561	–
$CfBr_3$	Зеленый	Моноклинная	0,7214	1,2423	0,6825	110,7
		Кубич	0,758	–	–	–
CfF_3	Оранжево-желтый	Ромбоэдрич	0,8205	–		55,08
CfF_3	Бесцв	Орторомбич.	0,6660	0,7032	0,4397	
CfF_4	Зеленый	Моноклинная	1,2425	1,0468	0,8126	126,02

Присутствие Cf^{3+} персульфатом калия при нагревании в присут. неиасыщ. гетерополианионов образуется неустойчивый Cf^{4+}.

Получение. Изотопы К. образуются при длит. облучении Pu, Am и (или) Cm нейтронами в ядерных реакторах. Смесь изотопов Cf с мас. ч. 249–254 обычно содержит ок. 60–90% ^{252}Cf. Этим путем в США получают неск. г ^{252}Cf в год. К., выделенный после термоядерного взрыва, значительно богаче изотопами ^{251}Cf и ^{254}Cf. ^{249}Cf высокой изотопной чистоты выделяют из старых препаратов ^{249}Bk. Легкие (нейтроидефицитные) изотопы К. обычно получают при облучении Cm α-частицами или в ядерных р-циях с тяжелыми ионами, напр. бомбардировкой Th ионами O или U. Выделяют изотопы К. экстракцией, ионным обменом и экстракционно-хроматографически. Металлич. К. получают восстановлением его оксидов или фторидов лантаном или литием.

Применение. ^{252}Cf – источник нейтронов в активац. анализе, дефектоскопии, нейтронном каротаже, при поисках нефти, в медицине и др. (1 г ^{252}Cf испускает $3 \cdot 10^{12}$ нейтронов в с). ^{249}Cf, не требующий нейтронной защиты, применяют в научных исследованиях

К. высокотоксичен; ПДК ^{252}Cf в открытых водоемах и воздухе рабочих помещений соотв. 133,2 и $4{,}1 \cdot 10^{-6}$ Бк/л

Впервые К. получили С. Томпсон, К. Стрит, А. Гиорсо и Г. Сиборг в 1950.

Лит см при ст *Актиноиды* *Б Ф Мясоедов*

КА́ЛИЯ БРОМИ́Д KBr, бесцв. кристаллы с кубич. гранецентрир. решеткой типа NaCl ($a = 0{,}6596$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); при 298 °С и 1,7 ГПа образуется кубич. модификация типа CsCl; т. пл. 734 °С, т. кип. 1435 °С; плотн. 2,75 г/см^3; C_p^0 52,47 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 25,52 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −393,45 кДж/моль; S^0_{298} 95,92 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 54,0 (0 °С), 65,6 (20 °С). 105 (100 °С). Т. пл. эвтектики (45,7 г KBr в 100 г H_2O) −12,6 °С; т. кип. насыщ. р-ра (ок. 110 г KBr в 100 г H_2O) 112 °С; d_4^{25} 10%-, 20%-, 30%- и 40%-ных водных р-ров соотв. 1,0740, 1,1601, 1,2593 и 1,3746. Раств. в жидком NH_3, метаноле, этаноле, глицерине, эфире. Образует непрерывный ряд твердых р-ров с KCl. Получают К. б. взаимод. Br_2 с КОН в присут. NH_3, р-цией Br_2, $CaBr_2$ или $FeBr_2$ с солями калия. К. б. применяют как седативное ср-во в медицине, компонент травителя при гравировании, при изготовлении фотоэмульсий и в качестве противовуалирующего в-ва в фотографии. Монокристаллы используют при изготовлении призм для ИК спектроскопии, порошкообразный KBr – матрица при снятии ИК спектров твердых в-в.

Лит Осыка В Г., Пивоваров М Д Производство бромидов щелочных металлов, М., 1981 См также лит при ст *Бром* *В И Ксензенко, Д С Стасиневич*

КА́ЛИЯ ГЕКСАЦИАНОФЕРРА́ТЫ(II, III). Гексацианоферрат(II) (желтая кровяная соль) $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ – светло-желтые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}939$ нм, $c = 3{,}376$ нм, $z = 8$, пространств. группа $I4_1/a$); плотн. 1,853 г/см^3 при 17 °С. Ниже −26 °С (точка Кюри) переходит в моноклинную модификацию ($a = 0{,}934$ нм, $b = 1{,}687$ нм, $c = 0{,}934$ нм, $\beta = 90°$, $z = 4$, пространств. группа $C2/c$); сегнетоэлектрик. Для тетрагон. модификации C_p^0 482,4 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1471,5 кДж/моль; S^0_{298} 592,9 Дж/(моль·К). Выше 87,3 °С превращ. в безводную соль (плотн. 1,935 г/см^3). В вакууме выше 600 °С разлагается на KCN, Fe и $(CN)_2$, в инертной атмосфере – на KCN, Fe_3C, K и N_2. Р-римость в воде (г в 100 г): 31,5 (25 °С), 48,3 (50 °С); ΔH^0 растворения 55,0 кДж/моль Практически не раств. в эфире, этаноле, пиридине, анилине и этилацетате. Разлагается конц. соляной к-той с выделением белого осадка $H_4[Fe(CN)_6]$, реагирует с разб. H_2SO_4:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 \rightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6KHSO_4 + 6HCN$$

С солями M(II) и M(III) образует малорастворимые соед., в частности, с солями Fe(III) дает синий осадок приблизит. состава $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ (берлинская лазурь, или турнбуллева синь). В водных р-рах окисляется хлором до $K_3[Fe(CN)_6]$.

Получают К.г.(II) из отработанной массы (содержит цианистые соед.) после очистки газов на газовых заводах; эту массу обрабатывают суспензией $Ca(OH)_2$, фильтрат, содержащий $Ca_2[Fe(CN)_6]$, перерабатывают:

$$Ca_2[Fe(CN)_6] + 2KCl \rightarrow K_2Ca[Fe(CN)_6] + CaCl_2$$

$$K_2Ca[Fe(CN)_6] + K_2CO_3 \rightarrow K_4[Fe(CN)_6] + CaCO_3$$

К. г.(II) может быть также получен взаимод. суспензии FeS с водным р-ром KCN. Применяют К. г.(II) при изготовлении пигментов, крашении шелка, в произ-ве цианистых соед., ферритов, цветной бумаги, как компонент ингибирующих покрытий и при цианировании сталей, для выделения и утилизации радиоактивного Cs, как реагент для обнаружения Fe^{3+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, электролит в хемотронных приборах. Токсичен.

Гексацианоферрат(III) (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$ – темно-красные кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}342$ нм, $b = 1{,}040$ нм, $c = 0{,}838$ нм, $\beta = 90°$, $z = 4$, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 1,845 г/см^3; C_p^0 316,5 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −253,5 кДж/моль; S^0_{298} 420,9 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г). 40,8 (15,6 °С) и 58,7 (37,8 °С); в водном р-ре на свету постепенно превращ. в $K_4[Fe(CN)_6]$. В щелочных р-рах окисляет H_2S до S, HI до I_2, PbO до PbO_2, NH_3 до N_2 и солей аммония, W до WO_4^{2-}. С солями Fe(II) образует темно-синий осадок турнбуллевой сини. С конц. H_2SO_4 реагирует, давая $FeH(SO_4)_2$, $KHSO_4$, NH_4HSO_4 и CO. Получают К. г.(III) окислением $K_4[Fe(CN)_6]$ хлором или бромом. Компонент тонирующих, отбеливающих, усиливающих, ослабляющих р-ров в фотографии, электролит в хемотронных приборах, компонент электролита в гальваопластике, реагент для обнаружения Fe^{2+}, Li^+, Sn^{2+}. Токсичен.

Лит Химия ферроцианидов, М., 1971 *Б Д Степин*

КА́ЛИЯ ГИДРОКАРБОНА́Т, см. *Калия карбонат.*

КА́ЛИЯ ГИДРОКСИ́Д KOH, бесцв. кристаллы; до 247 °С устойчива моноклинная модификация, выше 247 °С – кубическая типа NaCl ($a = 0{,}533$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); ΔH^0 перехода 5,6 кДж/моль; т. кип. 1325 °С; плотн. 2,044 г/см^3 (см. также табл.). Раств. в воде (49,4% по массе при 0 °С), этаноле (27,9% при 28 °С), метаноле (35,5% при 28 °С); ΔH^0 растворения (для бесконечно разб. р-ра) −57,6 кДж/моль. Сильно гигроскопичен. Образует тетра-, ди- и моногидраты. Р-римость в воде (г в 100 г): дигидрата −117,4 (25 °С); моногидрата −147,0 (60 °С), 311,5 (150 °С).

СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА КАЛИЯ И ЕГО КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

Показатель	KOH	KOH $4H_2O$	KOH $2H_2O$	KOH H_2O
Т. пл., °С	405	−33,5	33	150
C_p^0, Дж/(моль К)	64,9*		125,5	96,2
$\Delta H^0_{пл}$, Дж/моль	9,4	26,3		9,6
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−424,7		−1052,0	−753,5
S^0_{298}, Дж/(моль К)	78,9		159	117

* Для кубич. модификации C_p^0 49,4 Дж/(моль К); $\Delta H^0_{возг}$ 197,1 кДж/моль

К. г. – сильное основание, относится к *щелочам*. С влажными газообразными CO_2, SO_2, H_2S и NO_2 образует соотв. $KHCO_3$, $KHSO_3$, полисульфиды и смеси KNO_2 и KNO_3, с HF – смесь KF, KHF_2 и KH_2F_3, с CO – HCOOK. Безводный КОН взаимод. с Br_2 и Cl_2 только выше 600 °С. Расплавл. КОН реагирует с Be, Al, Ga, Zn, Sn, Pb, Sb и их оксидами и гидроксидами с образованием оксометаллатов (напр., $KAlO_2$, K_2ZnO_2) и выделением соотв. H_2 или H_2O. Водные р-ры КОН с перечисл. выше металлами дают гидроксокомплексы (напр., $K_3[Al(OH)_6]$, $K_2[Be(OH)_4]$), при этом выделяется H_2. Водные р-ры КОН и его расплав взаимод. с B, Si, Ge и их оксидами и к-тами с образованием соотв. KBO_2, $K[B(OH)_4]$, $K_2B_4O_7$, полисиликатов и полигерманатов. С LiOH дает $KOH\cdot 2LiOH$ (т. пл. 313 °С, с разл.), с NaOH – твердые р-ры и эвтектику (т. пл. 170 °С; 50 мол. % КОН), с RbOH – непрерывный ряд твердых р-ров, с $Ba(OH)_2$ – твердые р-ры и фазу состава $KOH\cdot 4Ba(OH)_2$ (т. пл. 390 °С), с K_2CO_3 – эвтектику (т. пл. 360 °С; 22% по массе K_2CO_3).

К. г. получают: электролизом водных р-ров KCl или K_2CO_3 с железным (диафрагменный метод) или ртутным катодом, с использованием ионообменных мембран, взаимод. р-ра K_2CO_3 и $Ca(OH)_2$ или конц. р-ра K_2SO_4 с $Ba(OH)_2$ (фильтрат после отделения соотв. $CaCO_3$ или $BaSO_4$ упаривают в никелевых реакторах под вакуумом, для удаления следов влаги КОН выдерживают при 360–400 °С в вакууме), фильтрованием водного р-ра K_2SO_4 через анионит в OH-форме. Применяют для получения жидкого мыла, мерсеризованного хлопка, соед. K, в щелочных аккумуляторах, как абсорбент H_2S, SO_2 и CO_2, осушающий агент для NH_3, N_2O, PH_3 и др. не реагирующих с ним газов.

К. г. и его р-ры вызывают тяжелые ожоги кожи и слизистых оболочек. Водные р-ры разрушают стекло, расплавы – фарфор.

Лит см при ст *Калий* *Б Д Степин*

КА́ЛИЯ ДИХРОМА́Т (хромпик) $K_2Cr_2O_7$, оранжевые кристаллы; до 257 °С устойчива модификация с триклинной решеткой ($a = 0{,}750$ нм, $b = 0{,}738$ нм, $c = 1{,}340$ нм, $\alpha = 82{,}0°$, $\beta = 96{,}21°$, $\gamma = 90{,}90°$, $z = 4$), выше 257 °С – с моноклинной ($a = 0{,}747$ нм, $b = 0{,}735$ им, $c = 1{,}297$ нм, $\beta = 91{,}91°$, $z = 4$);

ΔH^0 полиморфного перехода 1,53 кДж/моль; т. пл. 396 °С, выше 500 °С разлагается на K_2CrO_4, Cr_2O_3 и O_2; плотн. 2,69 г/см³; C_p^0 219,7 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 36,8 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ −2061,9 кДж/моль; S_{298}^0 291 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 4,6 (0 °С), 15,1 (25 °С), 37,7 (50 °С). В этаноле раств. незначительно. Образует эвтектику $H_2O-K_2Cr_2O_7$ (4,30% по массе) с т. пл. −0,63 °С. Т. кип. насыщ. водного р-ра (52% по массе К. д.) 104,8 °С. Водный р-р имеет кислую р-цию: $Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H_3O^+$.

К. д. – сильный окислитель. В кислой среде восстаиавливается до $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$; при нагр. смеси К. д. и S образуются K_2SO_4 и Cr_2O_3. При действии 6 М галогеноводородных к-т на К. д. образуются триоксогалогенохроматы $K[CrXO_3]$, где X = Cl, Br, I, к-рые при нагр. или увеличении концентрации HX выделяют галогены; $K[CrClO_3]$ дает CrO_2Cl_2. К. д. взаимод. с конц. $HClO_4$, H_2SO_4 и HNO_3, давая полихроматы ($K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_4O_{13}$ и др.). При нагр. смеси $K_2Cr_2O_7$ и KCl с конц. H_2SO_4 образуется CrO_2Cl_2. Из р-ров, содержащих К. д. и H_2O_2, м. б. выделены легко взрывающиеся фиолетово-голубые кристаллы $K[Cr(OH)O(O_2)_2]\cdot H_2O$. В разб. подкисленных р-рах К. д., H_2O_2 и нек-рых орг. в-в образуется синий пероксид $[Cr(L)O(O_2)_2]$, где L – эфир, пиридин и др.

Получают К. д.: обменной р-цией в р-ре $Na_2Cr_2O_7$ с KCl, при нагр. до 1000–1300 °С смеси $(Cr_2Fe)O_4$ и K_2CO_3 на воздухе с послед. выщелачиванием охлажденного расплава $K_2Cr_2O_7$ водой; выпариванием водного р-ра, содержащего эквимолярные кол-ва K_2CO_3 (или KOH) и CrO_3. К. д. – дубитель в кожевенной пром-сти; протрава в произ-ве красителей, компонент составов для головок спичек, пиротехн. составов; компонент сухих электролитов; ингибитор коррозии металлов и сплавов; протрава для семян; реагент в хроматометрии. Хромовую смесь, состоящую из К. д. и конц. H_2SO_4, используют для мытья хим. посуды.

К. д. высокотоксичен; брызги его р-ра разрушают кожные покровы, дыхат. пути и хрящевые ткани; ПДК 0,01 мг/м³ (в пересчете на CrO_3).

Лит Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч 1, Л., 1974, Фиошин М. Я., Смирнова М Г., Электросинтез окислителей и восстановителей, 2 изд., Л., 1981.

Б Д. Степин

КАЛИЯ ДИЦИАНОАУРАТ(I) $K[Au(CN)_2]$, бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой (a = 0,728 нм, c = 2,636 нм, пространств. группа $R\bar{3}$); плотн. 3,45 г/см³. Устойчив на воздухе, при нагр. разлагается. Раств. в воде (14,3 г в 100 г при 20 °С), мало – в этаноле, ацетоне и эфире. Из водного р-ра кристаллизуется при добавлении спирта или к-т. При действии Zn, Al, Mn, Mg и др. восстановителей на водные р-ры К. д. выделяется Au, при нагр. с разб. к-тами – AuCN. К. д. легко окисляется галогенами с образованием $K[Au(CN)_2X_2]$, где X Cl, Br или I. Получают К. д. взаимод. Au с р-ром KCN в присут. H_2O_2 или O_2, р-цией AuCN с р-ром KCN, анодным растворением Au в р-ре KCN. К. д. – промежут. продукт при извлечении Au из руд. Его применяют при электролитич. золочении металлич. пов-стей и элементов микроэлектронных схем, как реагент для аиализа белков и ферментов.

Токсичен. Вызывает дерматит и стоматит, повреждает почки и головной мозг.

Б Д Степин

КАЛИЯ ИОДИД KI, бесцв. кристаллы кубич. сингонии типа NaCl (a = 0,7066 нм, z = 4, пространств. группа $Fm3m$); при 298 °С и 1,75 МПа существует кубич. модификация типа CsCl; т. пл. 681 °С, т. кип. 1324 °С; плотн. 3,115 г/см³; C_p^0 52,80 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 24,02 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ −329,3 кДж/моль; S_{298}^0 106,06 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 127,8 (0 °С), 144,5 (20 °С), 208 (100 °С). Т. пл. эвтектики (100 г KI в 100 г H_2O) −23 °С; т. кип. насыщ. р-ра (221 г KI в 100 г H_2O) 118,4 °С; d_4^{25} 10%-, 20%-, 28%-, 40%-, 50%- и 60%-ных водных р-ров соотв. 1,0761, 1,1660, 1,2487, 1,3959, 1,5458 и 1,7310. Раств. в жидком NH_3, метаноле, этаноле, ацетоне, глицерине. На свету окисляется O_2 воздуха (с выделением I_2) и приобретает желтоватую окраску, поэтому KI следует хранить в склянках темного стекла. С конц. HNO_3 и H_2O_2 дает KIO_3, с Cl_2 и Br_2 – соотв. $K[ICl_2]$ и $K[IBr_2]$, с конц. водным р-ром $CuSO_4$ – CuI, I_2 и K_2SO_4.

Получают взаимод. I_2 с KOH в присут. HCOOH или H_2O_2, а также обменной р-цией Fe_3I_8 или FeI_2 с солями калия. К. и. – лек. ср-во в медицине и ветеринарии, реактив в иодометрии, противовуалирующее в-во в фотографии, компонент электролита в электрохим. преобразователях, добавка для повышения р-римости I_2 (в результате образования иона I_3^-) в воде и полярных р-рителях, микроудобрение (см. *Иодные удобрения*).

В И Ксензенко, Д. С. Стасишевич

КАЛИЯ КАРБОНАТ (поташ) K_2CO_3, бесцв. кристаллы моноклинной сингонии (a = 0,564 нм, b = 0,980 нм, c = 0,688 нм, β = 98,8°, z = 4, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 2,44 г/см³; при 420 °С переходит в гексагон. модификацию (при 425 °С a = 0,571 нм, c = 0,717 нм, плотн. 2,27 г/см³); т. пл. 891 °С; C_p^0 114,43 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 30,5 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ −1151,5 кДж/моль; S_{298}^0 155,50 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 105,5 (0 °С), 110,5 (20 °С), 155,7 (100 °С); d_4^{25} 10%-, 20%-, 30%-, 40%- и 50%-ных водных р-ров соотв. 1,0904, 1,1898, 1,2756, 1,4141 и 1,5404. Образует гидраты с 5, 1,5 и 0,5 молекулами воды, полностью обезвоживающиеся при 150–160 °С. К. к. в водных р-рах реагирует с CO_2, давая $KHCO_3$, с SO_2 образует $KHSO_3$ и CO_2. Производят К. к. карбонизацией р-ров KOH (получаемых электролитически) или суспензии $MgCO_3$ в р-ре KCl, а также как побочный продукт при переработке нефелина в глинозем, в значит. кол-вах K_2CO_3 содержится в растит. золе. К. к. – компонент шихты в произ-ве оптич. стекла, поглотитель H_2S при очистке газов, обезвоживающий агент.

Гидрокарбонат $KHCO_3$ – бесцв. кристаллы моноклинной сингонии; плотн. 2,17 г/см³. Р-римость в воде 33,3 г в 100 г при 20 °С. При 100–120 °С или кипячении водных р-ров разлагается на K_2CO_3 и CO_2. Получают взаимод. CO_2 с р-рами K_2CO_3. Компонент жидких моющих ср-в, источник CO_2 в огнетушащих составах и при произ-ве безалкогольных напитков.

Лит. Позин М Е, Технология минеральных солей, 4 изд., ч 2, Л., 1974.

В И Ксензенко, Д С Стасишевич.

КАЛИЯ НИТРАТ (калийная селитра) KNO_3, бесцв. кристаллы; ниже 128,8 °С устойчива α-модификация с ромбич. решеткой (a = 0,6431 нм, b = 0,9164 нм, c = 0,541 нм, z = 4, пространств. группа $Pmnb$, плотн. 2,11 г/см³), к-рая выше 128,8 °С переходит в гексагон. модификацию β; ΔH^0 перехода α → β 5,04 кДж/моль; при охлаждении α-фазы может возникнуть также тригон. γ-фаза (a = 0,4365 нм, α = 76,56 °С, z = 1, пространств. группа $R3m$); т. пл. 334,5 °С; C_p^0 95,06 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 9,80 кДж/моль, $\Delta H_{возг}^0$ 181 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ −494,0 кДж/моль; S_{298}^0 132,9 Дж/(моль·К). Выше т-ры плавления разлагается с выделением O_2 сначала до KNO_2, а затем до K_2O. Смеси К. н. с орг. в-вами легко воспламеняются и горят. Р-римость в воде (г в 100 г): 31,6 (20 °С), 243,6 (100 °С). Т. кип. насыщ. водного р-ра 118 °С; т. пл. эвтектики (12,2 г KNO_3 в 100 г воды) −2,85 °С; d_4^{25} 10%- и 20%-ных водных р-ров соотв. 1,0627 и 1,1326.

В природе К. н. образуется при разложении орг. в-в в результате жизнедеятельности нитрифицирующих бактерий.

Получают К. н. обменной р-цией между KCl и $NaNO_3$ или же при действии HNO_3 или иитрозных газов (в осн. NO_2) на K_2CO_3 или KCl. Применяют как удобрение, для изготовления черного пороха и пиротехн. составов, в произ-ве спичек, стекла, для консервирования мясных продуктов.

Лит Позин М Е, Технология минеральных солей, 4 изд., ч 2, Л., 1974

В И Ксензенко, Д С Стасишевич.

КАЛИЯ ОКСИД K_2O, бесцв. кристаллы; до 372 °С устойчива модификация с кубич. решеткой (a = 0,644 нм, z = 4, пространств. группа $Fm3m$), выше 372 °С – с гексагональной; ΔH^0 перехода 4,1 кДж/моль. Т. пл. 740 °С; плотн. 2,32 г/см³; C_p^0 72 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 27,2 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ −361,7 кДж/моль; S_{298}^0 96 Дж/(моль·К) На воздухе расплывается, поглощает CO_2, давая K_2CO_3. Бурно взаимод. с водой с образованием KOH. Реагирует со спиртом и эфиром. Реагирует с H_2 при 250 °С, давая KOH, с NH_3 образует KOH и KNH_2. Энергично взаимод. с галогенами, расплавл. серой, разб. к-тами. При нагр. с B_2O_3, Al_2O_3 и SiO_2 образует соотв. бораты, алюминаты и полисиликаты, с NO_2 – смесь KNO_3 и KNO_2. Получают К. о.: взаимод. К с KOH, K_2O_2, KNO_2

или KNO_3 при нагр., напр.: $KNO_2 + 3K = 2K_2O + {}^1/_2N_2$; из смеси KN_3 и KNO_2 при ее нагревании; окислением K, растворенного в жидком NH_3, кислородом. К. о. – активатор катализатора – губчатого железа, используемого в синтезе NH_3. *Б. Д. Степин.*

КАЛИЯ ПЕРМАНГАНАТ $KMnO_4$, темно-фиолетовые кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}741$ нм, $b = 0{,}910$ нм, $c = 0{,}571$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Pnma*); плотн. 2,703 г/см^3; C_p^0 119,16 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −833,9 кДж/моль; S^0_{298} 171,71 Дж/(моль·К). Разлагается выше 240 °С с выделением O_2 и образованием K_2MnO_4, K_3MnO_3, MnO_2. Р-римость в воде (г в 100 г): 2,83 (0 °С), 6,4 (20 °С), 22,2 (60 °С); р-ры красно-фиолетового цвета. Раств. в метаноле, этаноле, CH_3CO_2H и ацетоне. Сильный окислитель, в кислой среде Mn(VII) восстанавливается до Mn(II), в щелочной – до Mn(IV). Разлагается конц. H_2SO_4 при нагревании в присут. восстановителей со взрывом; смеси К. п. с орг. в-вами также взрывчаты. Получают К. п. анодным окислением Mn или ферромарганца в сильно щелочной среде. К. п. – отбеливатель тканей, добавка в р-ры для очистки газов, компонент ослабляющих р-ров в фотографии, реактив в перманганатометрии, окислитель в орг. химии (напр., для окисления парафинов в карбоновые к-ты), антисептик.

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, Л., 1974; Фиошин М. Я., Смирнова М. Г., Электросинтез окислителей и восстановителей, 2 изд., Л., 1981. *В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич.*

КАЛИЯ ПЕРОКСОДИКАРБОНАТ (перкарбонат калия) $K_2C_2O_6$, бесцв. кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}706$ нм, $\alpha = 105{,}6°$); плотн. 2,02 г/см^3; устойчив только в сухом состоянии; гигроскопичен, разлагается водой на $KHCO_3$, H_2O_2, KOH и CO_2; с к-тами дает соответствующие соли, H_2O_2 и CO_2; выше 150 °С разлагается на K_2CO_3, CO_2 и O_2. Из нейтральных р-ров KI выделяет I_2. Получают К. п.: анодным окислением конц. р-ра K_2CO_3; действием фтора на р-р K_2CO_3; р-цией водно-спиртового р-ра K_2CO_3, содержащего 30%-ный H_2O_2, с CO_2 при −10 °С; взаимод. влажного CO_2 с KO_2 при −10 °С.

Известен пероксогидрокарбонат $KHCO_4$ – бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 1{,}132$ нм, $b = 0{,}325$ нм, $c = 1{,}05$ нм, пространств. группа *Pma2*); в воде разлагается на KOH, H_2O_2 и O_2, при иагр. выше 80 °С диссоциирует на K_2CO_3, H_2O, CO_2 и O_2; получают взаимод. H_2O_2 с KOH или $KHCO_3$ ниже 0 °С.

Лит.. Неорганические перекисные соединения, под ред. В. И. Вольнова, М., 1975. *Б. Д. Степин.*

КАЛИЯ ПЕРОКСОСУЛЬФАТЫ. Пероксодисульфат (персульфат) $K_2S_2O_8$ – бесцв. кристаллы с триклинной решеткой ($a = 0{,}510$ нм, $b = 0{,}683$ нм, $c = 0{,}540$ нм, $\alpha = 106{,}9°$, $\beta = 90{,}17°$, $\gamma = 102{,}58°$, $z = 1$, пространств. группа $P\bar{1}$); плотн. 2,477 г/см^3; C_p^0 213,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1920,4 кДж/моль; S^0_{298} 278,7 Дж/(моль·К). При нагр. до 65–70 °С разлагается на $K_2S_2O_7$ и O_2. Устойчив только в совершенно сухом состоянии. Во влажном воздухе, водном р-ре и разб. H_2SO_4 разлагается с образованием $KHSO_4$ и H_2O_2. Р-римость в воде (г в 100 г): 1,65 (0 °С), 4,68 (20 °С), 10,95 (40 °С). Плохо раств. в этаноле. Эвтектика H_2O–$K_2S_2O_8$ (1,73 г К. п. в 100 г H_2O) образуется при −0,3 °С.

Пероксодисульфат K окисляет Cr(III) до $Cr_2O_7^{2-}$, Co(II) до Co(III), Ni(II) до Ni(III), Mn(II) – до MnO_4^-, I^- до I_2. С $AgNO_3$ взаимод. с образованием Ag_2O_2. Окислит. активность $K_2S_2O_8$ заметно увеличивается в присут. Ag(I). Так, в кипящих кислых р-рах, содержащих следы Ag(I), $K_2S_2O_8$ количественно окисляет Ce(III) до Ce(IV), V(IV) до V(V).

Получают $K_2S_2O_8$: электролизом насыщ. р-ров $KHSO_4$ при 0–7 °С или р-ров, содержащих $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 и K_2SO_4; обменными р-циями $(NH_4)_2S_2O_8$ с $KHSO_4$ или KCl, а также с KOH при 50 °С: $(NH_4)_2S_2O_8 + 2KOH \rightarrow K_2S_2O_8 + 2NH_3 + 2H_2O$. Применяют $K_2S_2O_8$ для получения р-ров H_2O_2, как окислитель в аналитич. химии (в частности, в кинетич. методах при определении следов Ag, Fe и V, при фотометрич. определении Mn), для отбеливания жиров и мыла, в качестве инициатора полимеризации, компонента нек-рых ВВ и пестицидов.

Пероксомоносульфат $KHSO_5$ – бесцв. кристаллы; т. пл. 104 °С; раств. в воде, водные р-ры разлагаются с выделением O_2 и образованием K_2SO_4. Получают (в смеси с K_2SO_4 и $KHSO_4$): взаимод. охлажденной H_2SO_5 с KOH (или K_2CO_3); р-цией $KHSO_4$ с 80%-ной H_2O_2 при 80–100 °С. Применяют для отбеливания тканей.

Лит.. Неорганические перекисные соединения, под ред. И. И. Вольнова, М., 1975; Фиошин М. Я., Смириова М. Г., Электросинтез окислителей и восстановителей, 2 изд., Л., 1981. *Н. С. Рукк.*

КАЛИЯ СУЛЬФАТ K_2SO_4, бесцв. кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0{,}742$ нм, $b = 1{,}001$ нм, $c = 0{,}573$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Pnam*; плотн. 2,66 г/см^3); выше 584 °С устойчива гексагон. модификация ($a = 0{,}5947$ нм, $c = 0{,}8375$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$; плотн. 2,26 г/см^3), ΔH^0 перехода 8,0 кДж/моль; т. пл. 1074 °С, т. кип. ~2000 °С; C_p^0 131,4 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 36,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1437,7 кДж/моль; S^0_{298} 175, 56 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 7,35 (0 °С), 11,1 (20 °С), 14,8 (40 °С), 24,2 (100 °С). Т. пл. эвтектики (7,1 г K_2SO_4 в 100 г H_2O) −1,51 °С; т. кип. насыщенного р-ра (24,3 г K_2SO_4 в 100 г H_2O) 101,4 °С; d_4^{20} 5%- и 10%-ных водных р-ров соотв. 1,0393 и 1,0817. Образует двойные соли, в т. ч. *квасцы*. Соли $2K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ (глазерит), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (шенит), $K_2SO_4 \times \times MgSO_4 \cdot 4H_2O$ (леонит), $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (лангбейнит), $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (полигалит), $K_2SO_4 \times \times CaSO_4 \cdot H_2O$ (сингенит), а также K_2SO_4 (арканит) встречаются в природе в месторождениях калийных солей. К. с. содержится также в водах соленых озер.

К. с. получают обменной р-цией между KCl и $MgSO_4$, Na_2SO_4, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $FeSO_4$, взаимод. KCl с H_2SO_4, из прир. залежей, напр. прокаливанием лангбейнита с углем ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + C \rightarrow K_2SO_4 + 2Mg + CO_2 + SO_2$), и как побочный продукт при получении Al_2O_3 из алунита. Применяют как удобрение, для получения квасцов и др. соед. K, как компонент шихты в произ-ве стекла.

Гидросульфат $KHSO_4$ – бесцв. кристаллы ромбич. сингонии ($a = 0{,}840$ нм, $b = 0{,}979$ нм, $c = 1{,}893$ нм, $z = 16$, пространств. группа *Pbca*), т. пл. 222 °С; плотн. 2,4 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1163,3 кДж/моль; S^0_{298} 142,2 Дж/(моль·К). Выше т-ры плавления разлагается на K_2SO_4 и $K_2S_2O_7$. Гигроскопичен, раств. в воде. Получают взаимод. H_2SO_4 с K_2SO_4 или KCl. Применяют как компонент флюса в металлургии, сульфирующий агент в произ-ве красителей, при получении смешаиных удобрений, в аналит. химии для перевода труднорастворимых соед. в легкорастворимые.

Лит. Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, Л., 1974; Грабовенко В. А., Производство бесхлорных калийных удобрений, Л., 1980; Переработка природных солей и рассолов, под ред. И. Д. Соколова, Л., 1985. См. также лит при ст *Галургия*. *В. И. Ксензенко, Д. С Стасиневич.*

КАЛИЯ СУЛЬФИДЫ. Сульфид K_2S – бесцв. кристаллы кубич. сингонии ($a = 0{,}739$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 948 °С; плотн. 1,805 г/см^3 (14 °С); C^0_p 76,15 Дж/(моль × К); $\Delta H^0_{обр}$ −387,3 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −372 кДж/моль; S^0_{298} 113,0 Дж/(моль·К). Хорошо раств. в воде, подвергаясь гидролизу, раств. в этаноле, глицерине; гигроскопичен; образует ди- и пентагидраты бесцв. кристаллы с $\Delta H^0_{обр}$ соотв. −984,5 и −1880,0 кДж/моль. Легко окисляется на воздухе до $K_2S_2O_3$, при поджигании сгорает с образованием SO_2. Образует соед. с сульфидами Ag, Sb, Sn и др. Получают взаимод. K или K_2CO_3 с S без доступа воздуха, восстановлением K_2SO_4 углеродом. К. с. компонент светочувствит. эмульсий в фотографии, аналит. реагент для разделения сульфидов металлов, компонент составов для удаления наружного слоя шкур.

Гидросульфид KHS бесцв. кристаллы; до 165 °С существует ромбоэдрич. модификация ($a = 0{,}437$ нм, $\alpha = 69{,}03°$, $z = 1$, пространств. группа $R\bar{3}\,m$, $\Delta H^0_{обр}$ −266,4 кДж/моль), выше 182 °С кубическая типа NaCl; т. пл. 455 °С; плотн. 1,69 г/см^3. Раств. в воде и этаноле; при кипячении водного р-ра выделяется H_2S. Получают KHS насыщением водного р-ра KOH сероводородом. Применяют в аналит химии для разделения тяжелых металлов.

Полисульфиды K_2S_x (x–2–6) – желтые или красные кристаллы с т пл. соотв. 477, 295, 159, 207 и 197 °С; раств. а

воде, этаноле, при нагр отщепляют S Получают нагреванием K_2S с S, водные р-ры – взаимод р-ров KOH или K_2S с S, при спекании K_2CO_3 с избытком S на воздухе образуется т наз «серная печень» – смесь K_2S_x с $K_2S_2O_3$ Применяют полисульфиды для сульфидирования стали и чугуна, серная печень – для лечения кожных заболеваний, как пестицид

В И Ксензенко Д С Стасиневич

КАЛИЯ ФОСФА́ТЫ: соли ортофосфорной к-ты – дигидрофосфат KH_2PO_4 и дидейтерофосфат KD_2PO_4, гидрофосфат K_2HPO_4, фосфат K_3PO_4, конденсир фосфаты – циклофосфаты с циклич анионом $(KPO_3)_x$, где $x = 3, 4, 6$, и линейные полифосфаты $K_{n+2}P_nO_{3n+1}$

Дигидрофосфат и дидейтерофосфат – бесцв кристаллы (см табл) выше точки Кюри (для KH_2PO_4 – 151,18 °С, для KD_2PO_4 – 53,19 °С) устойчива тетрагон модификация, ниже точки Кюри – ромбическая, сегнетоэлектрики Для KH_2PO_4 макс спонтанная поляризация 5 1 мкКл/см^2 ε_{11} 44 (в направлении оси x), ε_{33} 20 (в направлении оси z), тангенс угла диэлектрич потерь 10^{-3}, оптически прозрачен в диапазоне 0,2–1,2 мкм, показатели преломления больший N_g 1,5095, меньший N_p 1,4684 Выше 250 °С плавится с разложением, образуя $(KPO_3)_x$ Раств в воде (25 1 г в 100 г при 25 °С), практически не раств в этаноле Т-ра плавления эвтектики с водой (13,2% по массе KH_2PO_4) – 2,62 °С Получают взаимод H_3PO_4 с водным р-ром KOH или K_2CO_3, р-цией H_3PO_4 с KCl при 500–600 °С

СВОЙСТВА ФОСФАТОВ КАЛИЯ

Показатель	KH_2PO_4		KD_2PO_4		K_2HPO_4	K_3PO_4	$K_4P_2O_7$
Сингония	Тетрагон	Ромбич	Тетрагон	Ромбич	Ромбич	Кубич	
Параметры нм							
a	0 74529	1 0530	0 74697	1 0602	1 0314	0 811	
b		1 0448		1 0498	2 2598		
c	0 69751	0 6908	0 69766	0 6961	0 5944		
Число формульных единиц в ячейке	4	8	4	8	8	4	
Пространств группа	$I\bar{4}2d$	$Fdd2$	$I\bar{4}2d$	$Fdd2$	$Pbcm$	$Fm3$	
Т пл °С	252 6 (с разл)				282 (с разл)	1640	1104 (с разл)
Плотн г/см^3	2 338 (20 °С)		2 344 (23 °С)			2 564 (17 С)	
C_p^0 Дж/(моль К)	116 6				141 3	164 8	251 50
$\Delta H_{обр}^0$ кДж/моль	– 1567 9				– 1775 7	– 1988 2	– 3201 6
S_{298}^0 Дж/(моль К)	134 8				179 1	211 7	318 11

Для KD_2PO_4 макс спонтанная поляризация 6 1 мкКл/см^2, ε_{11} 50, ε_{33} 40, оптически прозрачен в диапазоне 0 2 1,6 мкм, $N_g \approx 1{,}51$, $N_p \approx 1{,}47$, твердость по Моосу 2,5, хрупок

Монокристаллы KH_2PO_4 и KD_2PO_4 модуляторы и преобразователи частоты в лазерной технике, KH_2PO_4 также компонент удобрений, пекарских порошков, пищ дрожжей, жидких моющих ср-в, эмульгатор пищ продуктов и составов для очистки нефтепродуктов, умягчитель воды

Гидрофосфат бесцв гигроскопичные кристаллы, выше 250 °С превращ в полифосфаты Хорошо раств в воде и этаноле Образует кристаллогидраты с 6 и 3 молекулами воды, гексагидрат переходит при 14,3 °С в тригидрат, к-рый при 48,3 °С полиостью обезвоживается Т-ра плавления эвтектики гексагидрата (36 8% по массе K_2HPO_4) с водой – 13,5 °С Получают взаимод H_3PO_4 с водным р-ром KOH или K_2CO_3 Используют K_2HPO_4 для приготовления буферных р-ров, как питательную среду для выращивания плесневых грибов, продуцирующих пенициллины, компонент пищ дрожжей, антифризов и лек ср-в

Фосфат бесцв гигроскопичные кристаллы Раств в воде (79,2 г в 100 г при 7,5 °С, 148,1 г при 45,1 °С) Из водных р ров кристаллизуются нона-, гепта-, три- и сесквигидраты, плавящиеся инконгруэнтно соотв при – 6,6, 47 5 156 5 и 203 °С При сплавлении с Li_3PO_4 образует Li_3PO_4 $2K_3PO_4$ (т пл 833 °С, с разл), а с Na_3PO_4 – непрерывный ряд твердых р ров, миним т пл 1240 °С (65 мол % K_3PO_4) Получают аналогично K_2HPO_4 Применяют как компонент электролитов при получении каучуков методом эмульсионной полимеризации

Трициклофосфат $(KPO_3)_3$ (плотн 2,47 г/см^3), диполифосфат $K_4P_2O_7$ и триполифосфат $K_5P_3O_{10}$ (т пл 641,5 °С, с разл) – бесцв кристаллы, гигроскопичны, хорошо раств в воде, образуют кристаллогидраты Получают дегидратацией KH_2PO_4 (циклофосфаты) и K_2HPO_4 (полифосфаты) при т-ре выше 300 °С Конденсир фосфаты К – компоненты жидких моющих ср-в, антиоксиданты и бактерициды при консервировании мясных продуктов, добавки к жидкостям для бурения, краскам, ингибиторы коррозии

Лит Проданец А, Проданец Д И Ермоленко Н Ф Триполифосфаты и их применение Минск 1969 Корбридж Д Фосфор Основы химии биохимии технологии пер с англ М 1982

Н С Рукк

КАЛИЯ ФТОРИД KF, бесцв кристаллы с кубич решеткой ($a = 0{,}5347$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$), т пл 858 °С, т кип 1510 °С, плотн 2,505 г/см^3, C_p^0 49,04 Дж/(моль К), $\Delta H_{пл}^0$ 29,4 кДж/моль (1131 К), $\Delta H_{исп}^0$ 171 кДж/моль (1780 К), $\Delta H_{обр}^0$ – 565,1 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 536,4 кДж/моль, S_{298}^0 66,52 Дж/(моль К), ур-ния температурной зависимости давления пара (в Па) $\lg p = 23{,}123 - 11990/T - 3{,}525 \lg T$ (1262–1447 К), $\lg p = 10{,}143 - 9160/T$ (1624–1776 К) Раств в воде (45 0% по массе при 18,6 °С) и жидком HF (36,5 г в 100 г при 8 °С) Гигроскопичен Образует дигидрат (т пл 42 °С) и тетрагидрат (т пл 18,7 °С), а также $KF \cdot H_2O_2$, $KF \cdot 2H_2O_2$ (т пл 55 °С) и гидрофториды С фторидами металлов дает комплексные соед (фторометаллаты), напр $K_2[ZrF_6]$

Встречается в природе в виде редкого минерала каробита Получают К ф взаимод водных р-ров HF или NH_4F с KOH или солями К Применяют для синтеза гидрофторидов калия, $K[PF_6]$ и фторометаллатов К, как фторирующий реагент в орг синтезе, компонент кислотоупорных замазок, спец стекол, флинака (эвтектич смесь KF, NaF и LiF)

Токсичен, ПДК 3 мг/м^3

Э Г Раков

КАЛИЯ ХЛОРИД KCl, бесцв кристаллы с кубич решеткой ($a = 0{,}629$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$), при 298 °С и 1,95 МПа образуется кубич модификация типа CsCl, т пл 771 °С, т кип ок 1500 °С, плотн 1,989 г/см^3, C_p^0 51 30 Дж/(моль К), $\Delta H_{пл}^0$ 26,32 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 436,49 кДж/моль, S_{298}^0 82,57 Дж/(моль К) Р-римость в воде (г в 100 г) 28,1 (0 °С), 34,3 (20 °С), 40,3 (40 °С), 56,2 (100 °С) Т пл эвтектики (24,6 г KCl в 100 г H_2O) – 10,7 °С, т кип насыщенного водного р-ра (58,4 г KCl в 100 г H_2O) 108,59 °С, d_4^{25} 10%-, 20%- и 24%-ных водных р-ров соотв 1,0633, 1,1328 и 1,1623 Плохо раств в жидком NH_3 и метаноле

К х встречается в природе в виде минерала сильвина Сырье для получения К х – прир сильвинит (смесь сильвина с галитом NaCl), содержащий обычно 20–40% KCl, а также минерал карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ О получении К х из сильвинита см *Калийные удобрения* Для получения KCl из карналлита последний обрабатывают водой или щелоком определенного состава, в результате чего $MgCl_2$ переходит в р р, а KCl остается в осадке К х применяют как удобрение, для произ-ва KOH, $KClO_3$, $KClO_4$, KNO_3 и др соед К

Лит Печковский В В Александрович Х М Пинаев Г Ф Технология калийных удобрений Минск 1968 См также лит при ст *Галургия*

В И Ксензенко Д С Стасиневич

КАЛИЯ ЦИАНА́Т KNCO, бесцв кристаллы с тетрагон решеткой ($a = 0{,}607$ нм, $c = 0{,}703$ нм, $z = 4$, пространств группа $I4mcm$), при 700–900 °С разлагается на KCN и O_2, плотн 2,056 г/см^3, $\Delta H_{обр}^0$ – 412,1 кДж/моль Раств в воде (42 9% по массе при 25 °С, ΔH^0 растворения 21,6 кДж/моль), бензоле (0,18% при 80 °С) и жидком NH_3, не раств в абс этаноле Во влажном воздухе и в водных р-рах постепеино гидролизуется

$$KNCO + 2H_2O \rightarrow KHCO_3 + NH_3$$

По хим св-вам KNCO – типичный представитель *цианатов неорганических* С CH_3COOH и др слабыми к-тами образует дигидроцианурат $KH_2C_3N_3O_3$, с сильными к-тами,

напр с соляной,- циановую к-ту, к-рая полимеризуется до циануровой к ты В расплаве восстанавливается водородом до KCN

К ц получают окислением KCN воздухом или кислородом в присут Ni, сплавлением KCN с PbO или Pb_3O_4, из мочевины по р ции

$$(NH_2)_2CO + K_2CO_3 \rightarrow 2KNCO$$

Используют К ц для синтеза неорг цианатов, орг изоцианатов, уретанов, нанесения защитных покрытий на металлы, как аналит реагент для разделения металлов осаждением в форме их гидроксидов (напр In от Zn и Ni), реактив для количеств определения Co в виде темно-синей соли Бломстранда $K_2[Co(NCO)_4]$

Токсичен, $ЛД_{50}$ 320 мг/кг (мыши, внутрибрюшинно)

Лит см при ст *Калия цианид* *С К Смирнов*

КАЛИЯ ЦИАНИД (цианистый калий) KCN, бесцв кристаллы с кубич решеткой ($a = 0{,}6523$ нм, пространств группа $P\bar{4}3m$, $z = 4$), при -105 °C переходит в орторомбич форму ($a = 0{,}423$ нм, $b = 0{,}508$ нм, $c = 0{,}614$ нм), ΔH^0 перехода 1,26 кДж/моль, т пл 634,5 °C плотн 1,56 г/см^3, C_p^0 66,3 Дж/(моль К), $\Delta H_{пл}^0$ 14,7 кДж/моль $\Delta H_{обр}^0$ -113 кДж/моль, S_{298}^0 27,78 Дж/(моль К) Раств в воде (41,7% по массе при 25 °C, 55% при 100 °C), глицерине (19,5% при 15,5 °C), формамиде (11,4% при 25 °C), метаноле (4,68% при 19,5 °C), жидком NH_3 (4,35% при $-33{,}9$ °C) Плохо раств в этаноле, не раств в углеводородах В водном р-ре постепенно гидролизуется с выделением HCN (константа гидролиза $2{,}54\ 10^{-5}$ при 25 °C), при кипячении водных р-ров разлагается на NH_3 и HCOOK

По хим св вам KCN типичный представитель *цианидов* щелочных металлов Выше 634 °C окисляется кислородом или PbO до KNCO Во влажном воздухе взаимод с CO_2, давая K_2CO_3 и HCN Образует комплексы с переходными металлами, напр $K_4[Fe(CN)_6]$

Получают KCN взаимод HCN с избытком KOH KCN - реагент для извлечения Ag и Au из руд, реактив в комплексометрич анализе для определения Ag, Ni и Hg, компонент электролитов для очистки Pt от Ag и для гальванич золочения и серебрения Его используют также для получения нитрилов, цианата калия KNCO

Высокотоксичен вызывает удушье вследствие паралича тканевого дыхания Порошки и р-ры KCN раздражают кожу ПДК 0,0003 мг л (в пересчете на HCN), смертельная доза для человека 120 мг

Лит Химия псевдогалогенидов пер с нем, К 1981 *С К Смирнов*

КАЛИЯ ЭТИЛКСАНТОГЕНАТ (калиевая соль этилксантогеновой к-ты, калиевая соль О-этилового эфира дитиоугольной к-ты) $C_2H_5OC(S)SK$, мол м 160,3, бесцв кристаллы с неприятным запахом т пл 225–226 °C, плотн 1,558 г/см^3 Раств в воде, этаноле практически не раств в диэтиловом эфире Разлагается выше 225 °C и при кипячении водного р-ра По хим св-вам - типичный представитель *ксантогенатов* Получают К э взаимод KOH, CS_2 и этанола В присут воды протекает побочная р-ция

$$6KOH + 3CS_2 \rightarrow 2K_2CS_3 + K_2CO_3 + 3H_2O$$

Однако в отсутствие воды выход К э снижается К э применяют при флотации сульфидных и оксидных руд, в произ ве инсектицидов, для фумигации почв, в лаборатории - для синтеза меркаптанов (в частности, тиофенолов) и ксантогенатов тяжелых металлов *А А Дудинов*

КАЛОМЕЛЬ, см *Ртути галогениды*

КАЛОМЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД, см *Электроды сравнения*

КАЛОРИМЕТРИЯ (от лат calor тепло и греч metreō - измеряю), совокупность методов измерения кол-ва теплоты, выделяющейся или поглощающейся в к-л процессе

Для определения кол-ва теплоты используют спец приборы - калориметры Совокупность частей калориметра, между к-рыми распределяется измеряемое кол во теплоты, наз калориметрич системой Она включает в себя калориметрич сосуд, в к-ром протекает изучаемый процесс, инструмент для измерения т-ры (ртутный термометр, термометр сопротивления, термопара или термобатарея, терморезистор, кварцевый термометр и др, при т-рах выше 1300 К используют оптич пирометры), электрич нагреватель и др Калориметрич систему защищают экранами или оболочками, предназначенными для регулирования ее теплообмена с окружающей средой Оболочки м б изотермическими или адиабатическими Разность т-р калориметрич системы и оболочки контролируют простыми и дифференц термопарами и термобатареями, терморезисторами и т д Т-ру оболочки, снабженную электрич нагревателем, регулируют автоматически с помощью электронных устройств

Все калориметры (в зависимости от принципа измерения кол-ва теплоты) можно условно разделить на калориметры переменной т-ры, постоянной т-ры и теплопроводящие

Наиб распространены **калориметры переменной температуры**, в к-рых кол-во теплоты Q определяется по изменению т-ры калориметрич системы. $Q = W\,\Delta T$, где W - тепловое значение калориметра (т.е. кол-во теплоты, необходимое для его нагревания на 1 К), найденное предварительно в градуировочных опытах, ΔT - изменение т-ры во время опыта Калориметрич опыт состоит из трех периодов В начальном периоде устанавливается равномерное изменение т-ры, вызванное регулируемым теплообменом с оболочкой и побочными тепловыми процессами в калориметре, т наз температурный ход калориметра Главный период начинается с момента ввода теплоты в калориметр и характеризуется быстрым и неравномерным изменением его т-ры В конечном периоде опыта, по завершении изучаемого процесса, температурный ход калориметра снова становится равномерным В калориметрах с изотермич оболочкой (иногда наз изопериболич калориметрами) т-ра оболочки поддерживается постоянной, а т-ры калориметрич системы измеряют через равные промежутки времени Для вычисления поправки на теплообмен, к-рая достигает неск % от ΔT используют метод расчета, основанный на законе охлаждения Ньютона Такие калориметры обычно применяют для определения теплот сравнительно быстрых процессов (продолжительность главного периода опыта 10–20 мин) В калориметрах с адиабатич оболочкой т-ру оболочки поддерживают близкой к т-ре калориметрич системы в продолжение всего опыта (т-ру последней измеряют только в начальном и конечном периодах опыта) Поправка на теплообмен в этом случае незначительна и вычисляется как сумма поправок на неадиабатичность и на ход т-ры Такие калориметры применяют при определении теплот медленно протекающих процессов

По конструкции калориметрич системы и методике измерения различают жидкостные и массивные, одинарные и двойные (дифференциальные) калориметры и др

В **жидкостном калориметре** (рис 1) сосуд заполнен определенным кол-вом т наз калориметрич жидкости (обычно дистиллированной воды, реже этанола, жидкого NH_3, вазелинового масла, расплавленного Sn и др) В сосуд помещают калориметрич бомбу или ампулу с в-вом Часто калориметрич жидкость служит одновременно одним из компонентов к-л хим р-ции Такие калориметры наиб часто применяют для работы при комнатных т-рах для измерения теплоемкости твердых и жидких тел, энтальпий сгорания, разложения, испарения, растворения, хим. р-ций, протекающих в р-рах, и др

В **массивном калориметре** вместо калориметрич жидкости используют блок из металла с хорошей теплопроводностью (Cu, Al, Ag) с выемками для реакц сосуда, термометра и нагревателя Их применяют для измерения энтальпий сгорания, испарения, адсорбции и др, но чаще всего для определения энтальпии в-в при т-рах до 3000 К по методу смешения Энтальпию в-ва рассчитывают как произведение теплового значения калориметра и изменения т-ры блока, измеренных после сбрасывания нагретого до нужной т-ры образца в гнездо блока

Для определения теплоемкости твердых и жидких в-в в области от 0,1 до 1000 К и энтальпий фазовых переходов используют **калориметры-контейнеры** (рис 2), в

к рых калориметрич сосудом служит тонкостенный контейнер (ампула для в-ва) обычно небо льшого размера (от 0,3 до 150 $см^3$), изготовленный из меди, серебра, золота, платины, нержавеющей стали Калориметры контейнеры, предназначенные для работы при низких т-рах, кроме системы изотер-

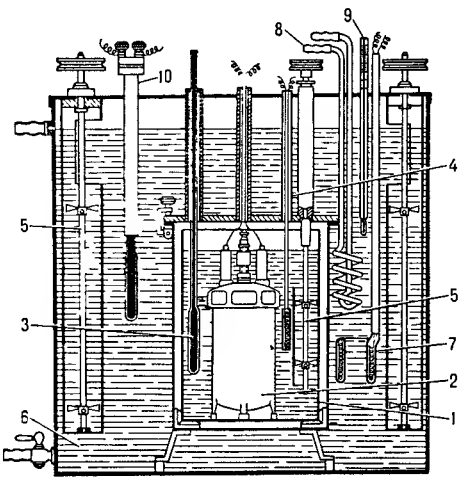


Рис 1 Жидкостной калориметр с изотермической оболочкой 1 калориметрич сосуд, 2 калориметрич бомба 3 и 9 термометры калориметра и оболочки соответственно 4 и 7 нагреватели калориметра и оболочки соответственно, 5 мешалки с приводом 6 изотермич оболочка заполненная водой 8 – змеевик для охлаждения оболочки, 10 контактный термометр для регулировки т ры обо очки

мич или адиабатич оболочек, защищают вакуумной рубашкой и помещают в криостат (сосуд Дьюара), заполненный в зависимости от температурной области жидким He, H_2 или N_2 Для работы при повыш т-рах калориметр помещают в термостатированную электрич печь Теплоемкость $C = Q/\Delta T$ обычно определяют методом периодического, реже – непрерывного ввода теплоты

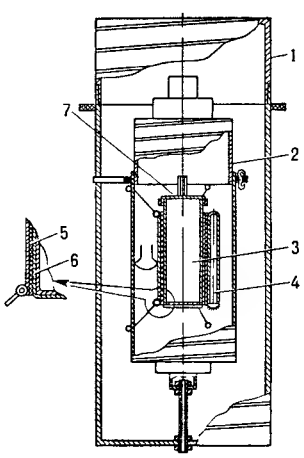


Рис 2 Адиабатический калориметр контейнер для определения теплоемкости твердых и жидких в в при низких т рах 1 2 адиабатич оболочки 3 калориметр 4 платиновый термометр сопротивления 5 нагреватель 6 герметичный платиновый контейнер для в ва 7 крышка контейнера

Теплоемкость газов и жидкостей при постоянном давлении определяют в проточных калориметрах – по разности т-р на входе и выходе стационарного потока газа или жидкости, мощности этого потока и джоулевой теплоте, выделенной электрич нагревателем

При измерениях небольших тепловых эффектов, а также теплоемкостей применяют двойной калориметр, имеющий две совершенно одинаковые калориметрич системы (жидкостные, массивные, тонкостенные), к-рые находятся при одной и той же т ре и имеют одинаковый теплообмен с оболочкой Вместо поправки на теплообмен вводят небольшую поправку на неидентичность калориметрич систем (блоков), определяемую предварительно При определении тепловых эффектов экзотермич р-ций в одном из блоков выделяется неизвестное кол-во теплоты исследуемой р-ции Q_x (напр , р-ции полимеризации), а в другой блок вводится известное кол-во теплоты Q так, чтобы т-ры обоих блоков были равны в продолжение всего опыта, тогда $Q_x = Q$ В случае эндотермич р-ций теплота Q вводится в тот блок, в к-ром протекает процесс

В калориметрах постоянной температуры, или изотермических, кол-во теплоты измеряют по кол-ву в-ва, изменившего свое агрегатное состояние (плавление льда, нафталина или испарение жидкости)

Теплопроводящие калориметры (иногда их наз диатермическими) используют в К теплового потока, в к-рой определение Q основано на измерении мощности теплового потока dQ/dt (t – время) К этой К относят микрокалориметрию Тиана-Кальве и дифференциальную сканирующую К В первой записывают кривые $dQ/dt = f(t)$ при постояниой т-ре, во второй – кривые $dQ/dt = f(t, I)$ при постоянной скорости нагревания и охлаждения Величину Q определяют по площади пика на кривой нагревания Q $m = K$ A, где K – калибровочная константа, A – площадь, m – масса в-ва Теплопроводящие калориметры должны обладать значит теплообменом с оболочкой, чтобы большая часть вводимой в них теплоты быстро удалялась и состояние калориметра определялось мгновенным значением мощности теплового процесса Такие калориметры (рис 3) представляют собой металлич блок с каналами, в к-рых помещаются цилиндрич камеры, чаще всего две, работающие как дифференц калориметр В камере проводится исследуемый процесс, металлич блок играет роль оболочки, т-ра к-рой может поддерживаться постоянно с точностью до 10^{-6} К Передача теплоты и измерение разности т-р камеры и блока осуществляется с помощью термобатарей, имеющих до 1000 спаев, эдс измерительной термобатареи и соответствующий тепловой поток пропорциональны малой разности т-р, возникающей между блоком и камерой, когда в ней выделяется или поглощается теплота Чувствительность калориметров достигает 0,1 мкВт Микрокалориметры типа Кальве используют для изучения кинетики и определения энтальпий медленно протекающих процессов, а также энтальпий растворения в металлич и оксидных расплавах (т наз высокотемпературная К растворения) Калориметры дифференциально-сканирующей К применяют для определения теплоемкости, энтальпии фазовых превращений хим р ций с участием газа и др

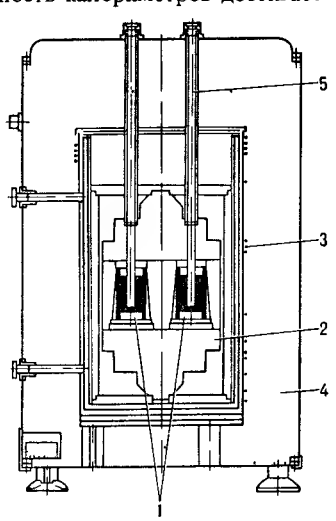


Рис 3 Микрокалориметр Кальве 1 калориметрич камера окруженная термостопами детекторной и компенсационной термобатарей 2 блок (оболочка) калориметра 3 термостатирующая оболочка 4 тепловая изоляция 5 трубка для введения в ва в калориметр

Для определения теплоемкости в в при т-рах до 4000 К, обладающих значит электропроводностью (металлы, спла-

вы), используют методы модуляционной и импульсной К. В первой измеряют амплитуду колебаний т-ры образца при пропускании через него перем. тока известной частоты, во второй – подъем т-ры при нагр. тонкой проволоки (или стержня), изготовленной из образца, импульсами тока. К импульсной К. относится метод К. с нагревом вспышкой лазера, к-рый применяют для исследования металлич. и керамич. материалов, а также жидких в-в в интервале т-р 80–1100 К.

Выбор методики, конструкции и типа калориметра определяется характером и продолжительностью изучаемого процесса, диапазоном т-р, в к-ром проводят измерение, кол-вом измеряемой теплоты и требуемой точностью. Совр. калориметры охватывают диапазон т-р от 0,1 до 4000 К и позволяют измерять кол-во теплоты от 10^{-5} до неск. тыс. Дж с длительностью изучаемых процессов от долей с до десятков суток. Точность измерений до 10^{-2}%.

Данные К. применяют во мн. областях химии, в теплотехнике, металлургии, хим. технологии. Они используются для расчета термодинамич. свойств в-в, расчета хим. равновесий, установления связи между термодинамич. характеристиками в-ва и их св-вами и строением; составления тепловых балансов технол. процессов. Важное значение имеет калориметрич. изучение природы и структуры р-ров, процессов образования минералов. К. теплового потока применяется: в металлургии для определения энтальпий образования жидких и твердых металлич. сплавов, интерметаллич. соед. и др., в физ. химии и биохимии для изучения жидких кристаллов, идентификации и изучения св-в полимеров (напр., степени кристалличности и кинетики кристаллизации, т-р стеклования), изучения кинетики и термодинамики процессов с участием высокомол. соед., в т. ч. биополимеров; в аналит. химии для количеств. анализа смесей, определения чистоты в-в.

Основоположником К считают Дж. Блэка, создавшего в сер. 18 в. первый ледяной калориметр. Термин «калориметр» предложен А. Лавуазье и П. Лапласом в 1780.

Лит Попов М М, Термометрия и калориметрия, 2 изд, М, 1954, Кальве Э, Прат А, Микрокалориметрия, пер с франц, М, 1963, Скуратов С М, Колесов В П, Воробьев А Ф, Термохимия, ч 1 2, М, 1964–66, Уэндландт У, Термические методы анализа, пер с англ, М, 1978, Шестак Я, Теория термического анализа, физико-химические свойства твердых неорганических веществ, пер с англ, М, 1987

Г А Шарпатая

КАЛЬМОДУЛИ́Н. Ca^{2+}-связывающий белок эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей). У всех позвоночных молекула К. состоит из 148 аминокислотных остатков (первичная структура этого белка у большинства из них одинакова). К. из др. источников отличаются на 12–14 аминокислотных остатков. Ок. 30–40% аминокислотных последовательностей у К. и др. Ca^{2+}-связывающих белков (парвальбуминов, тропонина С, белка S 100) идентичны. У К. животных отсутствуют остатки цистеина и триптофана, высоко содержание остатков аспарагиновой (16 остатков) и глутаминовой (22 остатка) к-т, в положении 115 находится необычный для белков остаток ε-N-триметиллизина (метилат ε-N-диметиллизина). К. выдерживает кратковременное кипячение в воде и длит. хранение в р-рах детергентов без потери биол. активности.

Содержится К. во всех тканях животных в концентрации 10^{-6}–10^{-5} М. В процессе онтогенеза (развития особи) содержание К. снижается, а при вирусной трансформации клеток его концентрация повышается в неск. раз. Локализуется преим. в цитоплазме, однако при изменении функционального состояния клеток может обратимо связываться с мембранами.

В составе К. находятся 4 Ca-связывающих участка: два участка высокого сродства и два – низкого. Считается, что при действии на клетку нервных импульсов или нек-рых гормонов концентрация Ca^{2+} в цитоплазме повышается, в результате чего происходит связывание Ca^{2+} с К. Насыщение ионами Ca^{2+} двух или четырех участков приводит к изменению конформации К. (в 2 раза повышается кол-во α-спиралей, изменяются спектры поглощения и флуоресценции, электрофоретич. подвижность, устойчивость к протеолитич. расщеплению). После связывания Ca^{2+} К. приобретает высокое сродство к белкам-мишеням, присоединяется к ним и тем самым изменяет их регуляторную или каталитич. активность. При связывании с К. др. двухвалентных катионов подобные конформационные и биол. эффекты не проявляются. Снижение в клетке концентрации Ca^{2+} приводит к элиминированию Ca^{2+} из К., в результате чего комплекс между К. и белками-мишенями распадается.

Осн. ф-ция К. – активация мн. ферментов: аденилатциклазы, фосфодиэстеразы циклич. нуклеотидов, киназы фосфорилаз и легких цепей миозина (киназы – ферменты, катализирующие перенос фосфорильной группы с АТФ на субстрат), Ca^{2+}-зависимой протеинкиназы цитоплазмы и мембран, фосфолипазы A_2 и др. Благодаря этому он влияет на гликогенолиз и липолиз, секрецию нейромедиаторов, адренергич. передачу регуляторного сигнала, изменяет функциональные св-ва рецепторов, ускоряет активный транспорт Ca^{2+} в сердце и мозге, препятствует гуанозинтрифосфатзависимой полимеризации тубулина (белок, из к-рого состоят жгутики и реснички клеток животных и растений), влияет на скорость деления клеток.

Лит Ленинджер А, Основы биохимии, пер с англ, т 3, М, 1985, с. 794, 807, «В мире науки», 1986, № 1, с 28–38, Wai Yiu Cheung, «Scientific American», 1982, v 246, № 6, p. 62–81, Kincaid R [a o], «J Biol Chem», 1982, № 257, № 8, p 10638

В А Ткачук

КА́ЛЬЦИЕВАЯ СЕЛИ́ТРА, то же, что *кальция нитрат*.

КА́ЛЬЦИЙ (от лат. calx, род. падеж calcis – известь; лат. Calcium), Ca, хим. элемент II гр. периодич. системы, относится к *щелочноземельным элементам*, ат. н. 20, ат. м. 40,08. Прир. К. состоит из шести стабильных изотопов – ^{40}Ca (96,94%), ^{44}Ca (2,09%), ^{42}Ca (0,667%), ^{48}Ca (0,187%), ^{43}Ca (0,135%) и ^{46}Ca (0,003%). Поперечные сечения (10^{-28} м^2) захвата тепловых нейтронов изотопов с мас. ч. 40, 42, 44, 46 и 48 равны соотв. 0,22, 40, 0,63, 0,25 и 1,1. Конфигурация внеш. электронной оболочки $4s^2$; степень окисления +2, очень редко +1; энергии ионизации $Ca^0 \rightarrow Ca^+ \rightarrow Ca^{2+}$ соотв. равны 6,11308 и 11,8714 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,0; атомный радиус 0,197 нм, ионный радиус (в скобках указано координац. число) Ca^{2+} 0,114 нм (6), 0,126 нм (8), 0,137 нм (10), 0,148 нм (12).

По распространенности в земной коре К. занимает пятое место (после O, Si, Al, Fe), его содержание в земной коре составляет 3,38% по массе. Встречается только в виде соед., в основном солей кислородсодержащих к-т; известно ок. 400 минералов, содержащих К. Очень распространены разл. силикаты и алюмосиликаты, напр. анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$, диопсид $CaMg[Si_2O_6]$, волластонит $Ca_3[Si_3O_9]$. Кроме них пром. значение имеют кальцит $CaCO_3$ (прир. формы – известняк, мел, мрамор), доломит $CaMg(CO_3)_2$, фосфорит $Ca_5(PO_4)_3(OH, CO_3)$ (с разл. примесями), апатиты $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl)$, гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорит CaF_2 и др. Большое кол-во К. находится в прир. водах вследствие существования глобального карбонатного равновесия между практически нерастворимым $CaCO_3$, хорошо р-римым $Ca(HCO_3)_2$ и находящимся в воде и воздухе CO_2. Значительное кол-во К. содержится в организмах мн. животных, напр. гидроксилапатит – в костной ткани позвоночных, $CaCO_3$ – в раковинах моллюсков, яичной скорлупе.

Свойства. К. – серебристо-белый металл. Существует в двух аллотропных модификациях: до 443 °С устойчив α-Ca с кубич. гранецентрир. решеткой типа Cu, $a = 0{,}558$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$, плотн. 1,54 г/см^3; в интервале 443–842 °С – β-Ca с кубич. объемноцентрир. решеткой типа α-Fe, $a = 0{,}448$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$; ΔH^0 перехода $\alpha \rightleftarrows \beta$ 0,93 кДж/моль. Т. пл. 842 °С, т. кип. 1495 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 8,54 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 151,9 кДж/моль; для α-Ca: C^0_p 25,9 Дж/(моль·К), S^0_{298} 41,6 Дж/(моль·К); для β-Ca: C^0_p [Дж/(моль·К)] = 6,276 + 32,384·10^{-3}T + 10,460·10$^5T^{-2}$ (716–1115 К), для жидкого К. C^0_p 31 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара над твердым и жидким К соотв (в мм рт. ст.): $\lg p = 6{,}090 - 9051/T - 0{,}783 \cdot 10^{-3}T + 1{,}030 \lg T$ (500–1700 К), $\lg p = 53{,}652 - 12827/T + 2{,}002 \cdot 10^{-3}T - 14{,}485 \lg T$ (490–2700 К), температурный коэф. линейного расширения $22 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ (273-

573 К); ρ $4{,}6\cdot10^{-8}$ Ом·м (293 К); теплопроводность 125,6 Вт/(м·К) при 293 К. Пластичен; модуль упругости 26 ГПа, $\sigma_{раст}$ 60 МПа, $\sigma_{сж}$ 4 МПа, предел текучести 38 МПа, твердость по Бринеллю 200–300 МПа.

Стандартный электродный потенциал Ca^{2+}/Ca^0 – 2,84 В. На воздухе, содержащем пары воды, К. быстро покрывается слоем смеси оксида CaO и гидроксида $Ca(OH)_2$. Он интенсивно окисляется кислородом до CaO; при нагр. в кислороде и на воздухе воспламеняется. С водой К. реагирует с выделением H_2 и образованием $Ca(OH)_2$, причем в холодной воде скорость р-ции постепенно уменьшается вследствие образования на пов-сти металла слоя малорастворимого $Ca(OH)_2$. Интенсивно реагирует с галогенами, давая CaX_2. При нагр. К. с расплавами его галогенидов образуются моногалогениды CaX, к-рые стабильны только выше т-р плавления дигалогенидов (они диспропорционируют при охлаждении с образованием Ca и CaX_2). С H_2 при нагр. К. дает гидрид CaH_2, в к-ром водород является анионом. При нагр. в атмосфере азота загорается и образует нитрид Ca_3N_2, известный в двух кристаллич. формах – высокотемпературной α (плотн. 2,63 г/см³) и низкотемпературной β (коричневого цвета); т. пл. 1195 °С. Нитрид Ca_3N_4 получен при нагр. в вакууме амида $Ca(NH_2)_2$.

С углеродом К. образует *кальция карбид* CaC_2, с бором – борид CaB_6 (т. пл. 2235 °С), с кремнием – силициды Ca_2Si (т. пл. ~ 900 °С, с разл.), CaSi (т. пл. 1245 °С), Ca_3Si_4 (т. пл. 1020 °С, с разл.) и $CaSi_2$ (т. пл. 1000 °С), с фосфором – фосфиды Ca_3P_2, CaP и CaP_5, с халькогенами – халькогениды CaS (т. пл. 2525 °С), CaSe (т. пл. 1470 °С), CaTe (т. пл. 1510 °С). Известны также полихалькогениды CaS_4, CaS_5, Ca_2Te_3. К. образует соединения с мн. металлами, в частности с Ag, Au, Al, Cu, Mg, Rb. Металлич. К. вытесняет из расплавов солей большинство др. металлов.

К. хорошо раств. в жидком NH_3 с образованием синего р-ра, при испарении к-рого выделяется аммиакат $[Ca(NH_3)_6]$ – твердое соед. золотистого цвета с металлич. проводимостью; разлагается на Ca и NH_3 при 12 °С; воспламеняется на воздухе. К. медленно реагирует с жидким NH_3 (быстро – в присут. Pt) с выделением H_2 и образованием амида $Ca(NH_2)_2$.

Соли К. обычно получают взаимод. кислотных оксидов с CaO, действием к-т на $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$, обменными р-циями в водных р-рах электролитов. Мн. соли хорошо раств. в воде, они почти всегда образуют кристаллогидраты. В структуре богатых водой кристаллогидратов ион Ca^{2+} обычно окружен 6, иногда 7–9 молекулами H_2O, расстояние $Ca-H_2O$ равно 0,233–0,241 нм. Соли К. бесцветны (если бесцветен анион). Пероксид CaO_2 получают по р-ции $Ca(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2H_2O$. Из р-ра выделяется октагидрат, удалением воды из него получают безводный CaO_2.

Комплексы, содержащие ион Ca^{2+}, образуются в водных р-рах, преим. с кислородсодержащими хелатообразующими лигандами, в частности комплексонами, напр. $[Ca(ЭДТА)]^{2-}$ (ЭДТА анион этилендиаминотетрауксусной к-ты). На образовании хелатных комплексов ионов Ca^{2+} с анионами полифосфорных к-т основано действие полифосфатов Na как умягчителей воды. В неводных р-рителях ион Ca^{2+} образует комплексы с молекулами р-рителя; из таких р-ров часто кристаллизуются сольваты солей К. В водной среде сольватокомплексы обычно разрушаются и превращаются в аквакомплексы.

Получение. В пром-сти К. получают электролизом расплава $CaCl_2$ (75–85%) + KCl, а также алюмотермич. восстановлением CaO. Необходимый для электролиза чистый безводный $CaCl_2$ производят хлорированием CaO при нагр. в присут. угля или обезвоживанием $CaCl_2\cdot6H_2O$, полученного действием соляной к-ты на известняк. По мере выделения К. в электролит добавляют $CaCl_2$. Электролиз ведут с графитовым анодом, катодом служит жидкий сплав Ca (62 65%) + Cu. Содержание К. в сплаве постоянно возрастает. Часть обогащенного сплава периодически извлекают и добавляют сплав, обедненный К. (30–35% Ca). Т-ра процесса 680 720 °С; при более низкой т-ре обогащенный К. сплав всплывает на пов-сть электролита, а при более высокой происходит растворение К. в электролите с образованием CaCl. На 1 кг Ca расходуется энергии 40–50 кВт·ч. Из сплава Ca + Cu К. отгоняют в вакуумной реторте при 1000–1080 °С и остаточном давлении 13–20 кПа. Для получения высокочистого К. его перегоняют дважды.

При электролизе с жидкими катодами из сплавов Ca + Pb или Ca + Zn непосредственно получают используемые в технике сплавы К. с Pb (для подшипников) и с Zn (для получения пенобетона – при взаимод. сплава с влагой выделяется H_2 и создается пористая структура). Иногда процесс ведут с железным охлаждаемым катодом, к-рый только соприкасается с пов-стью расплавл. электролита. По мере выделения К. катод постепенно поднимают, вытягивают из расплава стержень из К., защищенный от кислорода воздуха слоем затвердевшего электролита.

Алюмотермич. метод основан на р-ции: $6CaO + 2Al \rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3 + 3Ca$. Из смеси CaO с порошкообразным Al прессуют брикеты; их помещают в реторту из хромоникелевой стали и отгоняют образовавшийся К. при 1170–1200 °С и остаточном давлении 0,7–2,6 Па. Аналогично К. может быть также получен восстановлением CaO ферросилицием или силикоалюминием.

К. выпускают в виде слитков или листов с чистотой 98–99%.

Определение. Качественно К. обнаруживают микрокристаллич. методом путем осаждения его в виде оксалата, сульфата, $(NH_4)_2Ca[Fe(CN)_6]$, тартрата, иодата, комплексов К. с пикролоновой к-той, 8-гидроксихинолином и др. труднорастворимых соед. (ион К. образует правильные кристаллы с мн. реагентами).

Количественно К. определяют комплексонометрич. титрованием в щелочной среде трилоном Б (натриевая соль этилендиаминотетрауксусной к-ты) в присут. индикаторов (эриохром черный Т, мурексид, флуоресон и др.). Применяют также гравиметрич. методы определения К. в виде сульфата, молибдата, оксалата. Для определения малых концентраций и следовых кол-в используют эмиссионный спектральный анализ, атомно-абсорбц. спектроскопию, пламенную фотометрию и рентгеновскую флуоресценцию. Чувствительность этих методов 10^{-2}–10^{-6}% по массе К. От др. элементов К. отделяют осаждением в виде сульфата, молибдата или оксалата, экстракцией трибутилфосфатом, экстрагентом азо-окси-БН в полярных р-рителях, ионным обменом либо хроматографически.

Применение. К. применяют при металлотермич. получении U, Th, Ti, Zr, Cs, Rb и нек-рых лантаноидов из их соед., для удаления примесей кислорода, азота, серы, фосфора из сталей, бронз и др. сплавов, обезвоживания орг. жидкостей, очистки Ar от примеси N_2, как геттер в вакуумных устройствах, легирующий элемент для алюминиевых сплавов, как модифицирующую добавку для магниевых сплавов. Сплавы Ca + Pb антифрикц. материалы в произ-ве подшипников.

Несравненно большее применение находят соед. К. См., напр., *Вяжущие материалы, Кальция алюминаты, Кальция гипохлорит, Кальция карбид, Кальция оксид, Кальция силикаты, Кальция фосфаты, Кальция фторид.*

Мировое произ-во соед. К. и материалов, содержащих К. (в т. ч. сплавов), ок. 1 млрд. т/год.

Металлич. К. впервые получил в 1808 Г. Дэви.

Лит Родякин В. В., Кальций, его соединения и сплавы, М., 1967; Фрумина Н. С., Кручкова Е. С., Муштакова С. П., Аналитическая химия кальция, М., 1974.

С. И. Дракин, П. М. Чукуров.

КАЛЬЦИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Ca C. Осн. типы - $Ca(R)Hal$ и CaR_2. В твердом состоянии получены только нек-рые $Ca(R)Hal$, их обычно используют в виде комплексов $Ca(R)Hal\cdot L$, где L – ТГФ, эфир, $(C_2H_5)_3N$ и др. Соед. CaR_2 – бесцв. или слегка окрашенные твердые в-ва, устойчивые к нагреванию в вакууме; не раств. в углеводородах, раств. в эфире, ТГФ, диоксане [кроме $Ca(CH_3)_2$]. Соед. $CaAr_2$ термически устойчивее, чем $CaAlk_2$. Диметилкальций $Ca(CH_3)_2$ – вероятно, полимер,

$Ca(C{\equiv}CR)_2$ димерны. В $Ca(C_5H_5)_2$ связи Ca—C имеют существенно ионный характер

По реакц способности К с ближе к литийорг. соед., чем к магнийорганическим. Все К.с и их р-ры неустойчивы к действию кислорода и влаги [напр., $Ca(CH_3)_2$ быстро гидролизуется с разогреванием, $Ca(C_2H_5)_2$ на воздухе тлеет] К с металлируют орг. соед с подвижным атомом водорода Ca(Alk)Hal реагируют с CO_2, давая Alk_2CO и Alk_3COH Р-ция Ca(Ar)Hal с CO_2 приводит к образованию ArCOOH К с с трудом присоединяются к изолированным кратным углерод-углеродным связям, легче – к сопряженным К альдегидам и кетонам присоединяются с образованием соотв вторичных и третичных спиртов Ca(R)I с LiR′ дают комплексы LiR′ Ca(R)I, к-рые более реакционноспособны, чем исходные К.с.

CaR_2 получают р-цией Ca с HgR_2 в ТГФ или эфире, $Ca(CH{=}CH_2)_2$ и $Ca(CH_2CH{=}CH_2)_2$ – обменом между соответствующими R_4Sn или R_4Pb и Ca в присут. следов $HgBr_2$ Соед Ca(R)Hal чаще всего синтезируют из Ca и RI в эфире или ТГФ в присут. катализаторов, в ТГФ р-цию проводят при низких т-рах во избежание побочной р-ции Вюрца. К с. получают также взаимод CH-кислот с Ca или Ca(R)Hal, лучше в присут хелатирующих добавок. $Ca(C_5H_5)_2$ м б. получен соконденсацией паров Ca с C_5H_6 при −196 °С.

К с.-компоненты катализаторов Циглера–Натты. Ca(C4H9)I и $Ca(CPh_3)Hal$ – инициаторы полимеризации. К с. не нашли такого широкого применения в синтезе, как магний- и литийорг соединения

Лит Иоффе С Т, Несмеянов А Н в кн Методы элементоорганической химии Магний, бериллий кальций, стронций, барий, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова М 1963, Landsell W E, в ки Comprehensive organometallic chem str v 1, N Y 1982, p 155 240

А С Перегудов

КАЛЬЦИТОНИ́Н (тиреокальцитонин), пептидный гормон. Первичная структура К человека:

H_2N–Cys(1)–Gly–Asn–Leu–Ser–Thr–Cys(7)–Met–Leu–
–Gly(10)–Thr–Tyr–Thr–Gln–Asp–Phe–Asn–Lys–Phe–
–His(20)–Thr–Phe–Pro–Gln–Thr–Ala–Leu–Gly–Val–
–Gly(30)–Ala–Pro(32)–C(O)NH_2

(мол м 3,6 тыс., букв обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Видовые различия в строении К. значительны (напр., К. человека отличается от свиного расположением 18 аминокислотных остатков) У разных организмов отличаются гл. обр участки между аминокислотными остатками в положениях 10 и 32. Однако К разл. видов сохраняют общую схему строения – имеют на N-конце дисульфидный мостик, связывающий остатки цистеина в положениях 1 и 7, и остаток амида пролина на С-конце. Для проявления биол. действия К. обязательно сохранение всей его пептидной цепи Осуществлен хим. синтез К человека и ряда животных

У большинства млекопитающих К. вырабатывается специализированными парафолликулярными клетками, или т наз. С-клетками, щитовидной железы У человека С-клетки обнаружены не только в щитовидной железе, но также в тимусе и легких Биосинтез К осуществляется путем протеолитич расщепления прокальцитонина (мол. м. 21 тыс.). При этом наряду с К. образуется др. гормон – т. наз. катакальцин Его полипептидная цепь (у человека состоит из 21 аминокислотного остатка) локализована на С-концевом участке прокальцитонина

У человека и крысы установлено строение гена К. Наряду с К. и катакальцином он кодирует третий регуляторный пептид – нейропептид, содержащий 31 аминокислотный остаток. Из 4 экзонов (участков ДНК, кодирующих пептиды), имеющихся в гене, два первых – общие для этих гормонов, третий кодирует К и катакальцин, четвертый – нейропептид.

К. участвует в регуляции обмена Са и Р. Действует в осн. на скелет, где тормозит резорбцию Са костной тканью. Является антагонистом паратгормона. Осн. физиол. роль К. – поддержание структуры скелета во время роста, беременности и лактации, когда потребность тканей в Са резко возрастает.

К. выделяют из щитовидных желез животных или синтезируют Практич применение нашел К. лососей, биол. активность к-рого для человека значительно превосходит активность его собственного К. Применяют как ср-во, подавляющее резорбцию костей.

Лит Булатов А А, в кн Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М, 1976, с 126-44, Скрябин К Г, «Ж. Всес хим. об-ва им Д И Менделеева», 1984, т 29, № 2, с 75–84, MacIntyre I [a o], «Nature», 1982, v 300, p 460–62, MacIntyre I, «Triangle», 1983, v. 22, № 2–3, p 69 74

А А Булатов

КАЛЬЦИФЕРО́ЛЫ, то же, что *витамин D*.

КА́ЛЬЦИЯ АЛЮМИНА́ТЫ, двойные оксиды состава $mCaO \cdot nAl_2O_3$ (см. табл.) Бесцв. кристаллы; взаимод. с

СВОЙСТВА АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

Показатель	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$12CaO \times 7Al_2O_3$	$CaO\ Al_2O_3$	$CaO \cdot 2Al_2O_3$	$CaO \times 6Al_2O_3$
Сингония	Кубич	Кубич.	Моноклинная	Моноклинная	Гексагон.
Параметры элементарной ячейки					
a, нм	1,5262	1,1988	0,869	1,289	0,5536
b нм			0,809	0,888	
c, нм			1,521	0,545	2,1825
β, град			90,13	107,05	–
Число формульных единиц в ячейке	24	2	12	4	2
Пространств группа	*Pa*3	*I*4̄3*d*	$P2_1/m$	*C*2/*c*	$P6_3/mmc$
Плотн., г/см³	3,038 (25 °С)	2,9	2,981 (25 °С)	2,90	3,38
Т пл., °С	1535 (с разл.)	1415 (с разл.)	1600	1750 (с разл.)	1850 (с разл.)
C_p^0, Дж/(моль К)	209,93	1085,64	120,71	199,71	–
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−3589,97	−19442,66	−2327,86	−3981,86	
S^0_{298}, Дж/(моль К)	205,57	1045,44	114,30	177,94	

водой с образованием гидроалюминатов кальция $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$, $3CaO \cdot Al_2O_3 \times 6H_2O$, $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$, $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ и др. и $Al(OH)_3$. Реакц. способность К.а. по отношению к воде возрастает по мере увеличения отношения *m* : *n*. Реагируют с гипсом в присут. воды, давая двойные основные сульфаты кальция-алюминия: $Ca_6Al_2(OH)_{12}(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ (аналог минерала эттрингита) и $Ca_4Al_2(OH)_{12}SO_4 \cdot 6H_2O$. Эти процессы играют важную роль при твердении вяжущих материалов, содержащих К.а.

К.а. встречаются в природе в виде минералов ибонита $CaO\ 6Al_2O_3$ и майерита $12CaO \cdot 7Al_2O_3$.

К.а. получают сплавлением $CaCO_3$ или CaO с Al_2O_3, спеканием бокситов и извести. Алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$ входит в состав портландцемента, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO\ 2Al_2O_3$ глиноземистых цементов.

Лит Химия цементов, под ред Х Ф У Тейлора, пер с англ, М, 1969, с 22 23, 94 100, 167 208, Румянцев П Ф, Хотимчейко В С Никушенко В М, Гидратация алюминатов кальция, Л., 1974, с. 5 8, Справочник по химии цемента, Л, 1980, с 12 13

В П Данилов

КА́ЛЬЦИЯ БОРАТЫ, бесцв. кристаллы, плохо раств. в воде. Известно ок. 30 К. б; св-ва основных соед., образующихся в системе $CaO-B_2O_3-H_2O$, приведены в таблице. Гексаоксодиборат трикальция $Ca_3(BO_3)_2$ получают выше 165 °С гидротермальным способом, взаимод. оксидов Са и В, пентаоксодиборат дикальция $Ca_2B_2O_5$ гидротермальным способом при 285 °С. Дигидроксотетраоксодиборат дикальция $Ca_2[B_2O_4 \times (OH)]OH$ выделяют из р-ров в щелочной среде; существует до 270 °С; из К. б. наименее раств. в воде (0,02% по массе в пересчете на B_2O_3); в природе – минерал сибирскит. Тетраоксодиборат (метаборат) кальция CaB_2O_4 получают

СВОЙСТВА БОРАТОВ КАЛЬЦИЯ

Показатель	$Ca_3(BO_3)_2$	$Ca_2B_2O_5$	$Ca_2[B_2O_4 \times \times (OH)]OH$	CaB_2O_4	$CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$	$Ca[B_3O_5(OH)]$	Колеманит[а] $Ca[B_3O_4 \times \times (OH)_3] \times \times 3H_2O$	Иньонит[а] $Ca[B_3O_3 \times \times (OH)_5] \cdot 4H_2O$	Пандермит[а] $Ca_2[B_5O_8 \times \times (OH)_3] \cdot 2H_2O$
Сингония	Гексагон.	Моноклинная	Моноклиниая *а*	Ромбич. *б*	Моноклинная	Ромбич.	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки									
a, нм	–	1,497	0,672	0,622	0,799	0,697	0,874	1,053	–
b, нм	–	0,5157	0,543	1,162	0,673	1,347	1,126	1,207	
c, нм	–	0,7200	0,356	0,429	0,797	0,439	0,610	0,841	
угол, град	–	92,91	92,9	–	103		110,12	112,87	–
Число формульных единиц в ячейке	6	–	2	4	–	4	4	4	–
Пространств. группа	$R\bar{3}c$	$P2_1/a$	$P2_1/a$	*Pnca*	$P2_1/c$	$Pbn2_1$	$P2_1/a$	$P2_1/b$	–
Т. пл., °С	1479	1298	420[в]	1154	350–400[г]	–	950[д]	80–320[е]	800[ж]
Плотн., г/см³	3,46	2,58		2,696	1,870	2,72	2,42	1,875	2,415
Показатели преломления									
больший N_g	1,728	1,656	1,658	1,682	1,509	1,638	1,6140	1,518	1,597
меньший N_p	1,630	1,55	1,555	1,540	1,497	1,608	1,5920	1,505	1,595
средний N_m		1,642	1,643	1,656	1,503		1,5868	1,490	1,573
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	–3429	–2650		–2031	–		–3469	–4670	–

[а] Существует также др. модификация. [б] Существуют также еще три модификации. [в] Т-ра обезвоживания. [г] Для безводной соли. [д] Прир. бораты, остальные – синтетические

взаимод. $Ca(OH)_2$ с H_3BO_3 в воде в виде ди-, тетра- и гексагидратов; в природе – минералы кальциборит (безводный), уралборит (дигидрат), фроловит (тетрагидрат), пентагидроборацит (пентагидрат) и др. Дигидрат тетраоксодибората кальция $CaB_2O_4 \cdot 2H_2O$ получают в пром-сти осаждением $Ca(OH)_2$ при pH 11,8 и 20 °С из р-ров, образующихся после углекислотного разложения боросиликатного сырья. Гидроксопентаоксотриборат кальция $Ca[B_3O_5(OH)]$ – аналог прир. минерала фабианита; пьезоэлектрик. Колеманит обезвоживается при 150–600 °С; твердость по Моосу 4,2. Твердость по Моосу иньонита 2, пандермита 3 (обезвоживается при 120–600 °С). Прир. К. б. встречаются в Турции, США, СССР.

К. б. (природные и синтетические) применяют в произ-ве стекла, керамики, эмалей, как микроудобрения; прир. К. б. – сырье в произ-ве H_3BO_3.

Лит.: Годе Г К., Бораты щелочноземельных металлов, Рига, 1986. См. также лит. при ст. *Бораты неорганические*. *Г Н. Кононова.*

КАЛЬЦИЯ ВОЛЬФРАМАТЫ. Моновольфрамат $CaWO_4$ – бесцв. кристаллы с тетрагон. решеткой (a = 0,5242 нм, c = 1,1372 нм, z = 4, пространств. группа $I4_1/a$); т. пл. 1580 °С; плотн. 6,12 г/см³; C^0_p 114,1 Дж·(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1640 кДж/моль; S^0_{298} 126,4 Дж/(моль·К). Практически не раств. в воде (0,0133 г/л при 20 °С). Разлагается сильными к-тами, р-рами Na_2CO_3 и NaF. При нагр. с вольфраматами РЗЭ образует твердые р-ры и двойные вольфраматы. Под воздействием катодных лучей, рентгеновского и УФ излучения флуоресцирует (голубое свечение). Способен генерировать когерентные волны. В природе встречается в виде минерала шеелита.

Получают $CaWO_4$ при добавлении водного р-ра $CaCl_2$ к р-ру Na_2WO_4 при pH 7–8 с послед. прокаливанием (выше 130 °С) или нагреванием стехиометрич. смеси $CaCO_3$ или CaO с WO_3 при 730–930 °С. Монокристаллы выращивают из расплава или р-ра в расплаве LiCl. Из шеелитовых концентратов получают W. Монокристаллы $CaWO_4$ катодолюминофоры в рентгеноскопии, индикаторы γ-излучения в сцинтилляционных счетчиках.

Ортовольфрамат Ca_3WO_6 бесцв. кристаллы с искаженной структурой криолита, решетка моноклинная (a = 0,5547 нм, b = 0.5808 нм, c = 0,8002 нм, β = 90,15°, z = 2, пространств. группа $P2_1/n$); т. пл. 2250 °С; плотн. 5,15 г/см³; $\Delta H^0_{обр}$ –2988 кДж/моль; S^0_{298} ок. 200 Дж/(моль·К). Реагирует с парами CO_2 и воды, давая $CaWO_4$. Получают нагреванием CaO или $CaCO_3$ с WO_3. Твердые р-ры и соед. ортовольфрамата с Sr_3WO_6 и Ba_3WO_6 – эмиссионные материалы.

Лит см. при статьях *Вольфрам, Вольфраматы*. *Л М Ковба.*

КАЛЬЦИЯ ГАЛОГЕНИДЫ $CaHal_2$, бесцв. кристаллы (см. табл.). Хлорид, бромид и иодид гигроскопичны, хорошо раств. в воде, из р-ров выделяются в виде кристаллогидратов. Расплавл. К. г. образуют с металлич. Са моногалогениды CaHal, устойчивые выше т-р плавления соответствующих дигалогенидов. О CaF_2 см. в ст. *Кальция фторид*.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ КАЛЬЦИЯ

Показатель	$CaCl_2$	$CaBr_2$	CaI_2
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Гексагональная
Параметры решетки, нм			
a	0,624	0,655	0,448
b	0,643	0,688	–
c	0,420	0,434	0,696
Число формульных единиц в ячейке	2	2	1
Пространств. группа	*Pnnm*	*Pnnm*	$P\bar{3}1m$
Т. пл., °С	775	742	783
Т. кип., °С	1957	1827	1757
Плотн., г/см³	2,512	3,353	3,956
C^0_p, Дж(моль·К)	72,8	75,1	76,99
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	–795,8*	–685	–538
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	28,05	29,1	41,8
$\Delta H^0_{возг}$ (0 К), кДж/моль	311	298	278
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	108,4	130,0	145,30

*ΔH^0 растворения (для бесконечно разб. р-ра) – 81,4 кДж/моль.

Хлорид $CaCl_2$ энергично поглощает водяные пары, сначала образуя твердые гидраты, затем расплывается. Давление водяного пара над плавленым $CaCl_2$ 0,48 гПа. Р-римость в воде (г в 100 г): 49,6 (0 °С), 74 (20 °С), 154 (99 °С); d^{25}_4 10 %-, 20%-, 30%- и 40%-ных водных р-ров соотв. 1,0835, 1,1775, 1,2816 и 1,3957. Т. кип. р-ров $CaCl_2$ 120°С (40,8%-ный), 130 °С (50%-ный), 175 °С (75%-ный); т-ра замерзания водных р-ров –18,57 °С (20%-ный), –48 °С (30%-ный). При охлаждении конц. р-ров выпадает гексагидрат, к-рый при 30,1 °С плавится в кристаллизац. воде и переходит в тетрагидрат; последний при 45,1 °С переходит в дигидрат, к-рый при 175,9 °С дает моногидрат, полностью теряющий воду выше 250 °С. При обезвоживании гидратов $CaCl_2$ частично гидролизуется с образованием CaO и HCl. При смешении гексагидрата со снегом или мелко истолченным льдом в отношении 1 : 0,7 образуется эвтектика с т. пл. –55 °С. Безводный $CaCl_2$ раств. в воде с выделением тепла, гексагидрат – с поглощением тепла. $CaCl_2$ раств. в низших спиртах и жидком NH_3 с образованием сольватов, раств. также в ацетоне. Гексагидрат встречается в природе в виде редкого минерала антарктицита. Содержится в рапе нек-рых соляных озер и подземных рассолах.

Р-ры, содержащие $CaCl_2$, получают как побочные продукты при произ-ве соды (по аммиачному способу) и бертолетовой соли. Их получают также при действии HCl на известковое молоко. Р-ры упаривают и выделяют $CaCl_2$ в виде белой или сероватой пористой массы (плавленый

$CaCl_2$) Применяют для получения Ca и его сплавов, осушки газов и жидкостей, ускорения твердения бетона Водный р-р – хладагент, антифриз, ср-во против обледенения летных полей аэродромов, железнодорожных рельсов и стрелок, против смерзания угля и руд, лек ср-во при аллергич заболеваниях, кровотечениях и др Гексагидрат используют для приготовления охлаждающих смесей

Бромид $CaBr_2$ раств в воде (59,4 г в 100 г при 0 °С) Из воды кристаллизуется в виде гексагидрата (т пл 38,2 °С) Раств в жидком NH_3 и этаноле, образуя с ними сольваты Получают взаимод Br_2 с известковым молоком в присут NH_3 Конц р-ры $CaBr_2$ применяют в качестве буровых р-ров (плотн 50%-ного р-ра 1,635 г/см^3) как теплоноситель в системах охлаждения и кондиционирования воздуха

Иодид CaI_2 раств в воде (75,7 г в 100 г при 0 °С) Кристаллизуется из воды в виде гексагидрата Получают взаимод CaO с иодистоводородной к той

Лит Позин М Е Технология минеральных солей 4 изд Л 1974 Фурман А А Неорганические хлориды М 1980

В И Клименко Д С Стасишевич

КА́ЛЬЦИЯ ГИДРОКСИ́Д, см *Кальций оксид, Известь*

КА́ЛЬЦИЯ ГИПОХЛОРИ́Т $Ca(ClO)_2$, бесцв кристаллы Устойчив в сухой атмосфере в отсутствие CO_2 Р-римость в воде (г в 100 г) 27,9 (0 °С) и 33,3 (20 °С) В разб водном р-ре $\Delta H^0_{обр}$ −763,2 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −626 0 кДж/моль, константа гидролиза при 30 °С 3,2 10^{-} Образует моно-, ди- и тригидраты (т пл последнего 86 С) Из водного р-ра, содержащего $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$, при 25 °С кристаллизуются $Ca(ClO)_2$ $2Ca(OH)_2$ и $3Ca(ClO)_2$ $2Ca(OH)_2$ $2H_2O$

Безводный К г при быстром нагревании разлагается с сильным тепловыделением при 180 °С, медленный распад с потерей активного хлора (кол-во хлора, выделяющегося при взаимод с HCl) идет уже выше 50 °С Различают три типа распада кислородный – на $CaCl_2$ и O_2, хлоратный – на $Ca(ClO_3)_2$ и $CaCl_2$, хлорный – на CaO и Cl_2 Безводный К г разлагается преим по кислородному типу, при сушке гидратов преобладает хлорный распад, но в конце сушки разложение идет с выделением O_2 Примеси $CaCl_2$ и ионов переходных металлов, а также присут влаги и CO_2 ускоряют распад, примесь $Ca(OH)_2$ замедляет

В пром-сти выпускают $Ca(ClO)_2$ (50–70% активного хлора), $3Ca(ClO)_2$ $2Ca(OH)_2$ $2H_2O$ (50–55% активного хлора), водный р-р К г (концентрация активного хлора 85–110 г/л) Для получения первого продукта 35%-ный р-р NaOH хлорируют смесью Cl_2 с воздухом (1 1), отделяют р-р от осадка NaCl, смешивают с 35%-ным известковым молоком, вновь хлорируют при 15–20 °С, отфильтровывают $Ca(ClO)_2$ $3H_2O$ и сушат его при 85–90 °С Основную соль и водный р-р получают хлорированием известкового молока

К г применяют для отбеливания тканей и бумаги, для дегазации, как дезинфицирующее ср-во, для обезвреживания сточных вод См также *Хлорная известь*

В Я Росоловский

КА́ЛЬЦИЯ КАРБИ́Д CaC_2, бесцв кристаллы, цвет техн продукта изменяется от светло-бурого до черного, существует в трех модификациях α с кубич решеткой типа FeS_2 (a = 0,5888 нм, пространств группа *Pa*3), устойчива ниже 25 °С, β с тетрагон решеткой (a = 0,380 нм, c = 0,638 нм, пространств группа *I*4/*mmm*) устойчива при 25–447 °С, γ с триклинной решеткой (a = 0,842 нм, b = 0,394 нм, c = 1,184 нм, α = 93,4°, β = 92,5°, γ = 89,9°), существует выше 447 °С, т пл 2160 °С, т кип 2300 °С, плотн 2 22 г/см^3, C^0_p 62,76 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 32,19 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −59,9 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −64,9 кДж/моль, S^0_{298} 70,01 Дж (моль К) Бурно реагирует с водой с выделением ацетилена, с разб минер к-тами и водными р-рами щелочей С H_2 выше 2200 °С образует ацетилен и CaH_2, с N_2 и NH_3 при нагр – цианамид $CaCN_2$ Окисляется на воздухе выше 700 С, взаимод с Cl_2 и HCl выше 250 °С К к – сильный восстановитель, восстанавливает при нагр почти все оксиды металлов до карбидов или своб металлов

Получают К к преим восстановлением CaO углеродом в дуговых печах Применяют для пром произ-ва цианамида Ca и ацетилена

П С Кислый

КА́ЛЬЦИЯ КАРБОНА́Т $CaCO_3$, бесцв кристаллы гексагон сингонии – минерал кальцит (a = 0,499 нм, c = 1,706 нм, z = 6, пространств группа $R\bar{3}c$, плотн 2,72 г/см^3), устойчивый до т-ры плавления, известны также ромбич модификация – арагонит (a = 0,4959 нм, b = 0,7968 нм, c = 0,5741 нм, z = 4, пространств группа *Pmcn*, плотн 2,94 г/см^3) и псевдогексагональная (a = 0,716 нм, c = 0,849 нм, z = 6, пространств группа $P6_3/mmc$), к-рые соотв при 327–427 и 567 °С переходят в кальцит Для кальцита т-ра конгруэнтного плавления 1330 °С (под давлением CO_2 100 МПа), инконгруэнтного плавления в тройной точке 1187–1242 °С (давление CO_2 4 МПа), C^0_p 83 47 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 36 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1206,6 кДж моль, S^0_{298} 91,7 Дж/(моль К) При нагр $CaCO_3$ разлагается без плавления на CaO и CO_2, давление разложения (в гПа) 8 (650 °С), 32 (700 °С), 267 (800 °С), 1013 (885 °С) Р-римость в воде при 18 °С кальцита 14 мг/л, арагонита 15 мг/л, в присут CO_2 р-римость резко повышается вследствие образования хорошо растворимого в воде гидрокарбоната $Ca(HCO_3)_2$ (известен только в водных р-рах, при кипячении разлагается на $CaCO_3$, CO_2 и H_2O) К к реагирует с к-тами с выделением CO_2

Кальцит – главный породообразующий минерал карбонатных пород (мела, известняка, мрамора) – широко распространен в природе, арагонит встречается реже

Получают К к взаимод известкового молока с CO_2 или $CaCl_2$ с Na_2CO_3 в водном р-ре Применение минералы – строит материал, сырье для получения извести, из прозрачной разновидности кальцита (исландского шпата) изготовляют оптич поляризац призмы, синтетич К к – наполнитель бумаги и резины, используется также в произ-ве зубного порошка и косметич препаратов

Д С Стасишевич

КА́ЛЬЦИЯ НИТРА́Т (кальциевая селитра) $Ca(NO_3)_2$, бесцв кристаллы с кубич решеткой (a = 0,762 нм, z = 4, пространств группа *Pa*3), т пл 561 °С, плотн 2,36 г/см^3, C^0_p 149,4 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 23,85 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −938,8 кДж/моль, S^0_{298} 193,3 Дж/(моль К) При 500 °С начинает разлагаться с выделением O_2 и образованием сначала $Ca(NO_2)_2$, а затем CaO и NO_2 Р-римость в воде (г в 100 г) 128,8 (20 °С), 359 (51,6 °С) Т кип насыщенного р-ра [78,4% $Ca(NO_3)_2$] 151 °С, т пл эвтектики [78,6 г $Ca(NO_3)_2$ в 100 г воды] −28,7 °С Безводный К н кристаллизуется из р ра выше 51,6 °С, в интервале от −28,7 до 42,7 °С кристаллизуется тетрагидрат – бесцв кристаллы, т пл 42,7 °С, $\Delta H^0_{обр}$ −2133,4 кДж/моль, S^0_{298} 356 Дж/(моль К) Известны также дигидрат и тригидрат – бесцв кристаллы моноклинной сингонии Для дигидрата a = 0,779 нм, b = 0,688 нм, c = 1,222 нм, β = 90,0 °, z = 4, пространств группа *C*2/*c*, $\Delta H^0_{обр}$ −1541,5 кДж/моль, S^0_{298} 272 Дж/(моль К) Для тригидрата a = 1,2225 нм, b = 2,0359 нм, c = 1,3517 нм, β = 114,89°, z = 16, пространств группа $P2_1/n$, $\Delta H^0_{обр}$ −1831,5 кДж/моль, S^0_{298} 314 Дж/(моль К) К н и его кристаллогидраты гигроскопичны

Получают К н действием HNO_3 на известняк или поглощением нитрозных газов (в осн NO_2) известковым молоком Применяют К н как азотное удобрение и для получения особо чистого CaO

Лит Позин М Е Технология минеральных солей 4 изд ч 2 Л 1974 с 1210 16

В И Ксензенко Д С Стасишевич

КА́ЛЬЦИЯ ОКСИ́Д CaO, бесцв кристаллы с кубич решеткой (a = 0,4812 нм, z = 4, пространств группа *Fm*3*m*), т пл 2627 °С, т кип 2850 °С, плотн 3,37 г/см^3, C^0_p 42,05 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ −635,09 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 52 кДж/моль, S^0_{298} 38,10 Дж/(моль К) Техн продукт наз негашеной известью Энергично взаимод с водой, образуя гидроксид $Ca(OH)_2$ (техн продукт – гашеная известь, пушонка), метанолом (при 80 °С) и глицерином (при 100 °С) При нагр реагирует с SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и др оксидами С к-тами образует соли Восстанавливается до металла натрием, K, Mg, Al и др при высокой т-ре С Cl_2 и Br_2 образует соотв $CaCl_2$ и $CaBr_2$ При нагр реагирует также с S, P, C и др элементами

К о получают обжигом известняка при 900–1000 °С, особо чистый – разложением $Ca(NO_3)_2$ Применяют для по-

лучения *вяжущих материалов, хлорной извести*, соды, гидроксида, карбида и др. соед Са; в качестве флюса в металлургии; как катализатор в орг синтезе.

Гидроксид $Ca(OH)_2$ – бесцв кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}35853$ нм, $c = 0{,}4895$ нм, $z = 1$, пространств. группа $P\bar{3}m1$); плотн. 2,34 г/см^3; в природе минерал портландит; плохо раств. в воде (0,1107% по массе). Известны кристаллогидраты с 1 и 0,5 молекулами воды. С CO_2 образует $CaCO_3$. Соед. $Ca(OH)_2$ – сильное основание. С к-тами дает соли, с конц р-рами галогенидов щелочных металлов – соед. типа $Ca(OH)_2 \cdot NaI \cdot H_2O$. При нагр. разлагается на CaO и воду Реагирует также с Cl_2, превращаясь в хлорную известь, и с CO, образуя формиат Са. Гидроксид Са применяют как вяжущий материал, для получения бордоской жидкости и разл. соед. Са, в сахарной пром-сти для обессахаривания патоки, для раскисления почв, умягчения воды, как компонеит шихты в произ-ве стекла и др. См. также *Известь*.

Лит., Рипан Р., Четяну И, Неорганическая химия, пер с рум, т 1, М, 1971, с. 202–05

В П Данилов

КА́ЛЬЦИЯ СИЛИКА́ТЫ, бесцв. кристаллы (см. табл.). Метасиликат $CaSiO_3$ известен в неск. полиморфных модификациях – низкотемпературной β (минерал волластонит), имеющей неск. политипов, один из к-рых наз. параволластонитом, и α; т-ра перехода $\beta \rightleftarrows \alpha$ 1125 °С, т. пл. 1544 °С; при высоких давлениях образуется кубич. модификация **Пиросиликат** $Ca_3Si_2O_7$ – в природе минерал ранкинит; т. пл. ~ 1450 °С. Ортосиликат Ca_2SiO_4 существует в неск. полиморфных формах, при комнатной т-ре устойчив γ-Ca_2SiO_4 (минералы шенноит, кальциооливин); все остальные модификации при нормальной т-ре стабилизируются с помощью добавок [напр., Ba_2SiO_4, Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4, $Ca_3(PO_4)_2$, Na_3PO_4], образующих с Ca_2SiO_4 твердые р-ры; т-ры полиморфных переходов $\alpha'_m \rightarrow \alpha'_L$ 980 °С, $\alpha'_L \rightarrow \alpha'_H$ 1160 °С, $\alpha'_H \rightarrow \beta$ 1447 °С, $\gamma \rightarrow \alpha'_m$ 830 °С; т. пл. 2130 °С. Силикат Ca_3SiO_5 имеет шесть полиморфных модификаций, мало отличающихся друг от друга; т. пл. 2070 °С (инконгруэнтно); медленно разлагается на CaO и Ca_2SiO_4. Известно ок. 30 кислых и основных гидратов К. с., объединяемых под общим названием гидросиликаты кальция: $Ca_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 6H_2O$ (минерал гиролит), $Ca_5[Si_6O_{18}H]\,nH_2O$, где $n = 2–8$ (тоберморит), $Ca_6[Si_6O_{17}](OH)_2$ (ксонотлит), $Ca_4[Si_3O_9](OH)_3$ (фошагит), $Ca_6[Si_3O_9](OH)_6$ (гиллебрандит) и др.

Метасиликат, пиросиликат и γ-Ca_2SiO_4 при нормальных условиях не раств. в воде, др модификации Ca_2SiO_4 и Ca_3SiO_5 взаимод. с водой с образованием гидросиликатов Са переменного состава и $Ca(OH)_2$.

Получают К с. обжигом смесей $CaCO_3$ и SiO_2 в стехиометрич. кол-вах при 950–1200 °С (волластонит) и 1400–1500 °С (другие К. с.). Волластонит – компонент шихты в произ-ве облицовочной керамики и огнеупоров, фарфора, глазурей, пигмент и наполнитель для лакокрасочных материалов и др. Ранкинит – промежут. продукт в произ-ве портландцементного клинкера (см. *Цементы*), компонент доменных шлаков; твердые р-ры на основе Ca_2SiO_4 (т. наз. белит) и Ca_3SiO_5 (алит) – осн. компоненты портландцемента; гидросиликаты – цементирующие в-ва в силикатном бетоне.

Лит. Диаграммы состояния силикатных систем Справочник, 2 изд, в 1, Л, 1969, Бойкова А И, Твердые растворы цементных минералов, Л, 1974, Гидросиликаты кальция Синтез монокристаллов и кристаллохимия М, 1979, Горшков В С, Тимашев В В, Савельев В Г, Методы физико химического анализа вяжущих веществ, М, 1981

Н С Никонова

КА́ЛЬЦИЯ СУЛЬФА́Т $CaSO_4$, бесцв. кристаллы; до 1200 °С устойчива ромбич. модификация – ангидрит ($a = 0{,}699$ нм, $b = 0{,}700$ нм, $c = 0{,}624$ нм, $z = 4$, пространств. группа *Amma*); плотн. 2,98 г/см^3; C_p^0 99,66 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1434,5 кДж/моль; S^0_{298} 107,00 Дж/(моль·К); негигроскопичен. Вы-

СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки (a, b, c, в нм)	Пространств. группа	Число формульных единиц в ячейке	Плотн., г/см^3	Показатель преломления	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль К)
β-$CaSiO_3$	Триклинная	$a = 0{,}794$ $b = 0{,}732$ $c = 0{,}707$ $\alpha = 90{,}03°$ $\beta = 95{,}37°$ $\gamma = 103{,}43°$	$P\bar{1}$	6	2,915	$N_g = 1{,}634$* $N_m = 1{,}632$* $N_p = 1{,}620$*	−1635	82,5
α-$CaSiO_3$	Триклинная	$a = 0{,}690$ $b = 1{,}178$ $c = 1{,}965$ $\alpha = 90{,}00°$ $\beta = 90{,}80°$ $\gamma = 90{,}00°$		8	2,905	$N_g = 1{,}654$ $N_m = 1{,}611$ $N_p = 1{,}610$	−1635	80,7
$Ca_3Si_2O_7$	Моноклинная	$a = 1{,}055$ $b = 0{,}888$ $c = 0{,}775$ $\beta = 120{,}1°$	$P2_1/c$	4	2,96	$N_g = 1{,}655$ $N_m = 1{,}645$ $N_p = 1{,}641$	−3959,1	210,8
α-Ca_2SiO_4	Гексагон.	$a = 0{,}5401$ $c = 0{,}7144$	$P6mm$	2	2,97	$N_m = 1{,}707$		
α'_m-Ca_2SiO_4	Моноклинная	$a = 0{,}5504$ $b = 0{,}6831$ $c = 0{,}9318$ $\beta = 90{,}3°$	$P2$, $P2_1$ или Pm	–			–	
α'_L-Ca_2SiO_4	Ромбич	$a = 1{,}107$ $b = 1{,}880$ $c = 0{,}685$	$Pmcm$					
α_H-Ca_2SiO_4	Ромбич.	$a = 0{,}5494$ $b = 0{,}9261$ $c = 0{,}6748$	$Pmcm$	4	3,40	–	–	
β-Ca_2SiO_4	Моноклинная	$a = 0{,}548$ $b = 0{,}675$ $c = 0{,}928$ $\beta = 94{,}55°$	$P2_1/n$	4	3,20–3,28	$N_g = 1{,}730–1{,}735$ $N_m = 1{,}715$ $N_p = 1{,}707$ 1,717	−2307,8	127,7
γ-Ca_2SiO_4	Ромбич.	$a = 0{,}5091$ $b = 1{,}1371$ $c = 0{,}6782$	$Pbnm$	4		$N_g = 1{,}654$ $N_m = 1{,}645$ $N_p = 1{,}642$	−2317	121
Ca_3SiO_5	Триклинная	$a = 2{,}4398$ $b = 1{,}4270$ $c = 2{,}5103$ $\alpha = 89{,}91°$ $\beta = 89{,}75°$ $\gamma = 89{,}69°$	$P1$ или $P\bar{1}$		3,13 3,25	$N_g = 1{,}7172$ $N_p = 1{,}7139$	−2930	169

* Больший (N_g), средний (N_m) и меньший (N_p) показатели преломления

ше 1200 °С существует кубич. модификация; ΔH^0 перехода 5 кДж/моль; т. пл. 1460 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 28 кДж/моль Известны также две метастабильные гексагон модификации (α- и β-растворимый $CaSO_4$), получаемые термич. дегидратацией *гипса* или гемигидрата, к-рые при 220–370 °С переходят в ромбич. форму; для α-модификации плотн 2,587 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ −1426,0 кДж/моль; для β – плотн 2,484 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ −1421,6 кДж/моль; обе модификации раств. в воде, гигроскопичны, образуют кристаллогидраты с 0,5 и 2 молекулами воды. Р-римость К. с. в воде (г в 100 г). 0,176 (0 °С), 0,2036 (20 °С), 0,200 (60 °С), 0,067 (100 °С) Присутствие К. с. обусловливает постоянную жесткость прир. вод. Р-римость К. с. в воде повышается в присут солей (NaCl, $MgCl_2$), соляной и азотной к-т. В контакте с водой ниже 60 °С стабилен дигидрат, выше 60 °С – безводный $CaSO_4$. Насыщ. р-р гемигидрата (0,885 г $CaSO_4$ в 100 г H_2O) метастабилен.

К. с. при ~ 960 °С начинает разлагаться на CaO, SO_2 и O_2. В присут. SiO_2 и, в меньшей степени, Al_2O_3 и Fe_2O_3 т-ра начала разложения понижается. При прокаливании с углем К. с. восстанавливается до CaS.

Дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс, алебастр) кристаллизуется в моноклинной сингонии ($a = 0{,}568$ нм, $b = 1{,}518$ нм, $c = 0{,}629$ нм, $\beta = 113{,}8^0$, $z = 4$, пространств. группа $A2/n$); плотн. 2,30 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −2023,4 кДж/моль При нагр. до 100–125 °С превращ. в гемигидрат $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (бассанит) – кристаллы тригон. сингонии ($a = 0{,}683$ нм, $c = 1{,}270$ нм, $z = 6$, пространств. группа $P3_21$); имеются данные о существовании моноклинной модификации; при медленном обезвоживании гипса образуется крупнокристаллич α-форма (плотн. 2,73 г/см^3), а при быстром – мелкокристаллическая β-форма (плотн 2,68 г/см^3) Будучи замешан в кашицу с водой, гипс быстро «схватывается» – превращается в плотную массу с нек-рым увеличением объема. Безводный К с св-вом схватываться водой не обладает.

Получают К с. сплавлением $CaCl_2$ с K_2SO_4. Прир К с применяют в произ-ве *вяжущих материалов*. Искусств. кристаллы К. с., легированного Mn или Sm, – термолюминесцентный материал.

Лит см при ст *Кальций* *В И Ксензенко, Д С Стасиневич*

КА́ЛЬЦИЯ ФОСФА́ТЫ, бесцв. кристаллы. Ортофосфат (трикальцийфосфат) $Ca_3(PO_4)_2$ существует в двух модификациях – α и β (см табл), в воде плохо раств. (0,0025% по массе при 20 °С), легко взаимод. с к-тами, образуя гидрофосфаты. Входит в состав минералов – фосфорита, апатита, гидроксилапатита. Содержится в костях. Ортофосфат как природный (костяной уголь, костяная зола), так и синтетический применяют для подкормки скота и птиц; порошкообразный $Ca_3(PO_4)_2$ (*фосфоритная мука*) – удобрение для кислых почв (см. также *Фосфорные удобрения*); его используют, кроме того, для очистки сахарного сиропа, в произ-ве керамики и стекла, для приготовления зубных паст и порошков, абразивов и др.; минералы используют в произ-ве Р и H_3PO_4

Гидроортофосфат $CaHPO_4$ кристаллизуется из водных р-ров выше 36 °С, ниже 36 °С осаждается дигидрат $CaHPO_4\ 2H_2O$. Р-римость дигидрата в воде (г в 100 г) 0,025 (0 °С), 0,133 (60 °С); хорошо раств. в водных р-рах лимоннокислого аммония. Применяют для подкормки скота (см. *Кормовые фосфаты*) и как фосфорное удобрение

Дигидроортофосфат $Ca(H_2PO_4)_2$ гигроскопичен, р-римость моногидрата в воде 1,8 г в 100 г при 30 °С.

Производят К ф. действием H_3PO_4 на известь, $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$ – также действием H_3PO_4 или H_2SO_4 на апатит или фосфорит, при этом в первом случае получают двойной суперфосфат, во втором – простой суперфосфат (содержит также $CaSO_4$, см *Суперфосфаты*) Суперфосфаты используют как фосфорное удобрение, $Ca(H_2PO_4)_2$ – при хлебопечении как добавку к тесту

Прокаливанием $CaHPO_4\ 2H_2O$ при 900 °С получают пирофосфат $Ca_2P_2O_7$, применяемый в качестве мягкого абразива в составе зубных порошков, как компонент жидких моющих ср-в, зубных цементов

При прокаливании $Ca(H_2PO_4)_2$ образуется полифосфат состава $Ca(PO_3)_2$, используемый при произ-ве оптич стекла

Лит см при ст *Кальций* *В И Ксензенко, Д С Стасиневич*

КА́ЛЬЦИЯ ФТОРИ́Д CaF_2, бесцв. кристаллы, до 1151 °С существует α-CaF_2 с кубич. решеткой ($a = 0{,}54626$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$), выше 1151 °С – разупорядоченная модификация тетрагон. сингонии, т пл 1418 °С, т. кип. ок. 2530 °С; плотн. 3,181 г/см^3; C^0_p 67,03 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 30 кДж/моль (1691 К), $\Delta H^0_{исп}$ 305 кДж/моль (2800 К), $\Delta H^0_{возг}$ 436 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{обр}$ −1221 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −1168 кДж/моль; S^0_{298} 68,45 Дж/(моль·К). Раств. в воде (16 мг/л при 18 °С). Выше 800 °С взаимод с парами H_2O с образованием HF; пирогидролиз наиб. эффективен в расплаве К. ф. в присут. SiO_2 При нагр. взаимодействует с неорг. к-тами, р-цию с конц. H_2SO_4 при 130–200 °С используют для пром. получения HF. Встречается в природе в виде минерала флюорита (плавиковый шпат). Получают К ф обогащением флюоритовых руд; взаимод. HF, NH_4F, NH_4HF_2 (или их водных р-ров), H_2SiF_6 с солями Са или CaO. К ф – компонент металлургич. флюсов, спец стекол, эмалей, керамики, оптич. и лазерный материал; флюоритовые концентраты – сырье для получения HF. Мировое произ-во ок. 4,5 млн. т/год (1983).

Токсичен; ПДК 2 мг/м^3. *Э Г Раков*

КА́ЛЬЦИЯ ХЛОРИ́Д, см. *Кальция галогениды.*

КА́ЛЬЦИЯ ЦИАНАМИ́Д $CaCN_2$, бесцв кристаллы с гексагон решеткой ($a = 0{,}367$ нм, $c = 1{,}485$ нм, $z = 3$, пространств группа $R\bar{3}m$), т. возг. 1150 °С, т. пл. 1300 °С; плотн. 2,20 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ −351 кДж/моль. Раств. в воде (2,44% по массе при 25 °С), не раств. в этаноле. В водных р-рах гидролизуется с

СВОЙСТВА ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Показатель	$Ca_3(PO_4)_2$ α	$Ca_3(PO_4)_2$ β	$CaHPO_4$	$CaHPO_4\ 2H_2O$	$Ca(H_2PO_4)_2$	$Ca(H_2PO_4)_2\ H_2O$	$Ca_2P_2O_7$
Сингония	Моноклинная	Гексагон	Триклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная	
Параметры элементарной ячейки							
a, нм	1 289	1,044	0,690	0,581	0,555	0,561	
b, нм	2,728		0,665	0,518	0,760	1,189	
c, нм	1 522	3,737	0,700	0,624	0,907	0,646	
угол, град	126 2 (β)		96,3 (α)	116,4 (β)	121,9 (α)	98,6 (α)	
			103,9 (β)		108,8 (β)	118,0 (β)	
			88,7 (γ)		87,5 (γ)	83,3 (γ)	
Число формульных единиц в ячейке	4	21	4	4	2	2	
Пространств группа	$P2_1$		$P\bar{1}$	Ia	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	
Т пл , °С	>1200[а]	1670	>900[б]	109[в]	150–200 (с разл)	109[б]	1358
Плотн , г/см^3	2,81	3 067[г]	2,89	2,306 (16 °С)		2,22 (16 °С)	3 09
C^0_p, Дж/(моль К)	231,6	227,98	110,11	197,1		259,01	187,8
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−4112,9	−4123,8	−1815,69	−2405,31	−3106,92	−3412,11	−3341,2
$\Delta G^0_{обр}$, кДж/моль	−3878,4	−3887,6	−1682,46	−2156,31		−3060,61	−3134,4
S^0_{298}, Дж/(моль К)	241,09	236,15	111,45	189,56		260,0	189,38

[а] Т-ра полиморфного перехода [б] Т-ра разложения [в] Т-ра обезвоживания [г] Для аморфного порошкообразного в-ва

образованием $Ca(OH)_2$, цианамида, дициандиамида, мочевины и NH_3. При 420–450 °С окисляется кислородом до $CaCO_3$ и N_2. Восстанавливается водородом до Ca, C и NH_3. При взаимод. с HCl при 700 °С образуются $CaCl_2$, NH_3 и CCl_4, при сплавлении с углем при 1400–1500 °С – $Ca(CN)_2$.

Получают К. ц. взаимод. N_2 с CaC_2 при 1100 °С: $CaC_2 + N_2 \rightleftarrows Ca(CN)_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C$. Р-ция обратима и экзотермична (ΔH −301 кДж/моль); выше 1150 °С резко увеличивается распад К. ц. на исходные в-ва с побочным образованием Ca_3N_2. Техн. К. ц. – темно-серый порошок, содержащий 55–65% $CaCN_2$ (19–23% азота), CaO, углерод и др. примеси. Т. наз. белый цианамид получают при 700–900 °С по р-циям:

$$CaO + 2HCN \rightarrow CaCN_2 + CO + H_2$$
$$CaCO_3 + 2NH_3 \rightarrow CaCN_2 + 3H_2O$$
$$3CaO + 6(NH_2)_2CO \rightarrow 3CaCN_2 + 3CO_2 + 3H_2O + 6NH_3$$

К. ц. применяют как азотное удобрение, дефолиант для хлопчатника и гербицид для зерновых и нек-рых овощных культур, а также для получения цианидов, дициандиамида, мочевины и др.

Токсичен. В организме превращ. в цианамид, к-рый блокирует SH-группы аминокислот и белков, образуя производные изотиомочевины. ПДК 0,0005 мг/л (в пересчете на NH_2CN).

Лит Бобков С. С., Смирнов С. К., Синильная кислота, М., 1970.

С. К. Смирнов

КАМЕННОУГО́ЛЬНАЯ СМОЛА́ (кам.-уг. деготь), вязкая черная жидкость с характерным фенольным запахом; продукт *коксования* каменных углей (выход 3,5% от массы угольной шихты). Термодинамически неустойчивая дисперсная система олигомеров, индивидуальных в-в, их ассоциатов и мол. кристаллов. Плотн. 1,17–1,20 г/см^3, низшая теплота сгорания 35,6–39,0 МДж/кг, т. самовоспл. 580–630 °С; ПДК в воздухе рабочей зоны $15 \cdot 10^{-4}$ мг/м^3.

В состав К. с. входит ок. 10 тыс. соединений, из к-рых выделено и идентифицировано более 480 (до 50% от общей массы). Одну треть массы К. с. составляют след. соединения (содержание в % по массе):

Нафталин	8–12	Флуорен	1–1,8
Фенантрен	4–5	Антрацен	1–1,8
Флуорантен	1,6–3	2-Метилнафталин	1,2–1,8
Пирен	1–2	Карбазол	1,2–1,5
Аценафтен	1–2	Дибензофуран (дифениленоксид)	1,1–1,2
Хризен	1–2	Инден	1–1,2

На долю др. группы компонентов приходится примерно 5% от массы К. с. (в %):

Тионафтен	0,8	Изохинолин	0,2
Акридин	0,6	Хинальдин	0,2
1-Метилнафталин	0,5	7,8-Бензохинолин	0,2
Фенол	0,4	Бензонафтофуран (2,3-бензодифениленоксид)	0,2
м-Крезол	0,4	Индол	0,2
Бензол	0,4	2,4-Ксиленол	0,1
Бифенил	0,4	3,5-Ксиленол	0,1
2-Фенилнафталин	0 3		
Толуол	0 3	Пиридин	0,02
Хинолин	0,3	α-Пиколин	0,02
Дибензотиофен (дифениленсульфид)	0,3	β-Пиколин	0,01
м-Ксилол	0,2	γ-Пиколин	0,01
о-Крезол	0,2	2,4-Лутидин	0,01
п-Крезол	0,2	2,6-Лутидин	0,01

Выход и состав К. с. зависят от состава угольной шихты и условий ее коксования. С углублением степени пиролиза первичных продуктов коксования возрастают плотность К. с., содержание в ней нафталина, нерастворимых в толуоле и хинолине в-в, увеличивается выход *пека каменноугольного*. Наряду с этим снижаются выходы фенолов, низкокипящих масел, метилнафталинов и др. углеводородов.

К. с. содержит эмульгированную воду, к-рая конденсируется вместе с ней из *коксового газа*. В воде растворены соли аммония [NH_4Cl, NH_4SCN, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2SO_4$], CO_2, H_2S и т. д. В К. с. имеются также нерастворимые в ней углеродистые в-ва – фусы, представляющие собой осн. часть зольного остатка. Перед переработкой К. с. из нее необходимо удалить воду и растворенные соли, вызывающие коррозию оборудования, а также фусы, повышающие зольность пека и загрязняющие аппаратуру. Это достигается отстаиванием К. с. в спец. хранилищах или центрифугированием.

Переработка К. с. состоит в разделении ее на фракции ректификацией с послед. кристаллизацией, экстракцией и повторной ректификацией полученных фракций. Процесс осуществляют на установках непрерывного действия с подогревом К. с. до 380–400 °С в трубчатых печах высокой производительности (100–200 тыс. т/год) и разделением на фракции в мощных ректификац. колоннах. В пром-сти применяют след. осн. системы переработки К. с.: одноколонные (рис. 1) и двухколонные атмосферные с однократным испарением сырья; многоколонные атмосферно-вакуумные с многократным подводом теплоты в ниж. часть колонн от т. наз. донных продуктов, циркулирующих через трубчатые печи (рис. 2). В совр. отечеств. установках, снабженных одно- или двухколонными системами, достигается сосредоточение в нафталиновой фракции 80–82% нафталина от наличия его в К. с.

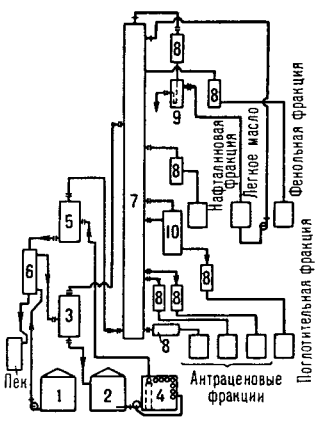


Рис 1 Одноколонная атмосферная ректификация каменноугольной смолы 1, 2 – сборники соотв сырой и обезвоженной смол, 3, 5 испарители соотв первой и второй ступеней, 4 – трубчатая печь, 6 – теплообменник, 7, 10 – соотв фракционная и отпарная колонны, 8 – холодильники, 9 – сепаратор

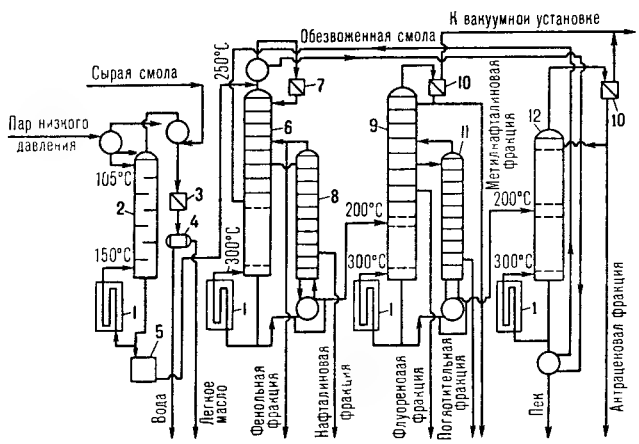


Рис 2 Многоколонная атмосферно-вакуумная ректификация каменноугольной смолы 1 трубчатые печи, 2, 5 соотв колонна для обезвоживания смол и ее хранилище, 3 холодильник, 4 сепаратор, 6, 8, 9, 11, 12 – колонны соотв для фенольной, нафталиновой, метилнафталиновой, поглотительной и антраценовой фракций, 7 конденсатор, 10 конденсатор-парогенератор

В коксохим произ-вах часто используют также иные системы ректификации К с , напр двухколонные с двукратным испарением сырья и разделением одной части отгона под атм давлением и др части под вакуумом, двухколонные с выносными отпарными, или стриппинговыми, колоннами для поглотительной фракции и с использованием теплоты отходящих фракций для нагрева сырья, двухколонные с двукратным испарением сырья путем ввода дополнит кол-ва теплоты при рециркуляции донных продуктов Перспективны одноколонные вакуумные системы с отпарными колоннами для отбора фракций, одноколонные системы с применением в качестве теплоносителя пека и системы с двустадийной обработкой при высоких т-ре и давлении (выход пека до 75%)

Из всех содержащихся в К с индивидуальных в-в наиб интерес представляет нафталин Поэтому при ректификации К с необходимо обеспечить возможно более полное его выделение при одновременном получении остальных продуктов высокого качества, особенно электродного пека и поглотнтельного масла (см ниже) Примерный выход и состав фракций, полученных при ректификации К с на двухколонном атм агрегате одного из коксохим заводов СССР, приведены в таблице

Легкое масло	0,5	Тяжелый сольвент	0 8
Фенол, крезолы, ксиленолы	1,6	Прессованный нафталин	6 5
Основания из фенольной, нафталиновой и поглотительной фракций	0,7	Поглотительное масло для улавливания бензола	3 5
Сырой антрацен	2 2	Технические масла	32 2
		Пек	52 0

Фракции, выделенные при ректифнкации К с , за исключением пека, являющегося товарным продуктом, подвергают дальнейшей переработке Легкая фракция (легкое масло) по составу подобна *сырому бензолу*, поэтому их перерабатывают совместно Фенольная фракция содержит гл обр фенолы, нафталин, гомологи бензола, а также пиридиновые и хинолиновые основания и др После экстракции фенолов н оснований нейтральную часть фенольной фракции ректифицируют, выделяя фенольное масло, или тяжелый сольвент (см *Каменноугольные масла*), и нек-рую часть нафталиновой фракции Последнюю объединяют с осн нафталиновой фракцией (кроме нафталина содержит метилнафталины, тионафтен, индол, крезолы, ксиленолы, основания), промывают р-рами к-т и щелочей для удаления фенолов и оснований и направляют на произ-во нафталина Для его выделения очищенную фракцию подвергают кристаллизации при охлаждении с послед горячим прессованием, очисткой и повторной ректификацией Выход кристаллич прессованного нафталина 5–8% от массы К с

Поглотительная фракция содержит преим нафталин и его гомологи, аценафтен, флуорен, дибензофуран, индол, дифенил, хинолин и его производные, фенолы, сернистые и непредельные соед , а также до 20% неидентифицированных углеводородов Для извлечения фенолов и хинолиновых оснований эту фракцию обрабатывают р-рами щелочей и к-т и применяют затем в виде поглотительного масла с целью улавливания бензола из коксового газа

Антраценовые фракции, состоящие в основном из фенантрена, антрацена, карбазола, пирена и др многоядерных углеводородов, кристаллизуют с выделением смеси антраценового масла и сырого антрацена, к-рый используют для получения антрацена, фенантрена и карбазола, а также техн углерода (сажи), дубителей и красителей Антраценовое масло применяют для приготовления др кам -уг масел и выделения из него индивидуальных в-в

Примерный ассортимент осн продуктов переработки К с на атм трубчатых установках непрерывного действия (в % по массе)

К с – важный источник сырья для хим пром-сти и др отраслей народного хозяйства (цветной металлургии, с х-ва, железнодорожного транспорта, дорожного стр-ва) На базе использования продуктов переработки К с и сырого бензола в конце прошлого века возникла одна из ведущих отраслей пром-сти – *основной органический синтез* К с и сейчас сохраняет свое значение как сырье для произ-ва нафталина, крезолов и антрацена, пека и пекового кокса, масел для пропитки древесины, получения техн углерода, пестицидов и т п Более 50 индивидуальных в-в К с (ароматич углеводороды, гетероциклич соединения и др) используют для *тонкого органического синтеза*

Мировое произ-во К с более 17 млн т/год (1986), по ее выработке СССР занимает первое место в мире Для совр условий переработки К с характерны централизация произ-ва, расширение ассортимента продуктов и увеличение единичной мощности технол установок См также *Коксохимия*

Лит Справочник коксохимика т 3 М , 1966 Литвиненко М С Химические продукты коксования, К 1974 Привалов В Е Степаненко М А , «Кокс и химия», 1976, № 2 с 51–55

М С Литвиненко

КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ МАСЛА, вязкие жидкости от светло-желтого до темно-коричневого цвета с характерным фенольным запахом. Выделяют из фракций кам -уг смолы (выход 30% от ее массы) или масел, полученных переработкой этих фракций

Из фракций смолы непосредственно выделяют след К м антраценовое, поглотительные, легкое (фракция 80–160 °С, перерабатывают совместно с сырым бензолом), легкосредние (фракции 170–300 °С, используют для произ-ва фенолов, нафталина, лаков, а также как топливо), фенольное (сырье для получения, напр , инден-кумароновых смол, сольвента, лаков) На основе этих масел получают т наз техн К м для произ-ва техн углерода (сажи) и дорожных покрытий, консервирования древесины, обмаслнвания углей (с целью предотвращения их смерзания), для энергетич нужд (дизельное или котельное топливо), для приготовления флотореагентов, креолина (смесь 55–60 мас ч смоляных масел с 40–45 мас ч эмульгатора, напр техн мыла, применяемая для дезинсекции, дезинфекции и в ветеринарной практике), тяжелых р-рителей (используют для приготовления дорож-

ПРОДУКТЫ ДВУХКОЛОННОЙ АТМОСФЕРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Фракция	Т-ра, °С			Выход (от кол ва смолы), % по массе	Содержание осн компонентов, % по массе		
	начало кипения	50% отгона	конец кипения		нафталина	фенолов	оснований
Легкая	80	112	160	0,6	2,0	0,5	0 8
Фенольная	165	203	210	2,5	18,0	38,0	6,2
Нафталиновая	216	218	230	10,0	82,0	6,0	3 8
Поглотительная	235	268	300	9,5	8,0	5,0	4,5
Антраценовые							
I	280	320	360	17,4	2,5		
II	310	400		8,0	1,5		
Пек (т размягчения 70 °С)				52,0			

ных покрытий и клеевых композиций); для уплотнения затворов в сухих газгольдерах, подсвечивания пламени в мартеновских печах и т. д.

СТРУКТУРА ПОТРЕБЛЕНИЯ (1986) В СССР КАМЕННОУГОЛЬНЫХ МАСЕЛ (в %):

Произ-во техн. углерода	35–36
Произ-во дорожных дегтей	18–19
Консервирование древесины	13–14
Поглощение бензольных углеводородов	11–12
Обмасливание углей	6–7
Прочие нужды	12–17

В произ-ве техн. К. м. наиб. распространены антраценовые фракции и антраценовое масло, а также поглотительные масла, объем выработки к-рых достигает 80% от общего произ-ва смоляных масел (в СССР в 1986 более 1 млн. т).

Антраценовое масло – продукт ректификации кам.-уг. смолы с послед. кристаллизацией полученной высококипящей первой аитраценовой фракции и отделением закристаллизовавшегося масла от сырого антрацена. Характеристика: плотн. 1,10–1,15 г/см^3; содержание в-в, нерастворимых в толуоле, и воды не более соотв. 0,3 и 1,3% по массе; фракционный состав (в % по объему) – до 210 °С не более 8, до 235 °С не более 25, до 360 °С не менее 60; отсутствие осадка в масле, нагретом до 50 °С.

Поглотительные масла выделяют переработкой поглотительной и антраценовой фракций кам.-уг. смолы. Собственно поглотительное масло получают кислотно-щелочной очисткой поглотительной фракции и применяют гл. обр. для абсорбции из коксового газа бензола (преим.) и его гомологов, а также приготовления др. масел (напр., дизельных, креолина, для флотации тонкозернистых шламов); кроме того, из поглотительного масла извлекают индивидуальные в-ва – метилнафталины, индол, аценафтен, дибензофуран, флуорен и т. д. Техн. требования: средняя мол. масса 150–170, плотн. 1,045–1,060 г/см^3, динамич. вязкость $58 \cdot 10^{-4}$ Па·с (при 20 °С); отгон в пределах кипения 230–280 °С не менее 95%; т-ра выпадения осадка ие выше 5 °С; содержание нафталиина не более 8%. Наиб. абсорбционная способиость и наим. вязкость поглотительного масла достигаются при содержании метилнафталинов и высококипящих компоиентов (напр., фенантрена и ацетофенона) соотв. более 30 и менее 25% по массе.

Комбинацией рассмотренных базовых масел и др. компоиентов получают разнообразные техн. К. м., наиб. важные группы к-рых описаны ниже.

Масла для произ-ва техн. углерода получают на основе второй антраценовой фракции и антраценового масла с добавками дистиллятов *пека каменноугольного* и поглотительных масел. Гл. компоненты – нафталин, антрацен, карбазол, феиантреи и их метилпроизводные с примесью сериистых и непредельных соединиений. Характеристика: плотн. 1,08–1,14 г/см^3; отгои до 200 °С не более 1% по объему; содержание сырого антрацена, воды и ионов Na^+ не более соотв. 15,1 и 0,005% по массе; выход коксового остатка ие более 2–6% по массе; отсутствие осадка в масле, нагретом до 70 °С; т. всп. 140–147 °С, т. воспл. не более 165–178 °С, т. самовоспл. 555–567 °С; ПДК паров антрацена (наиб. токсичный компонент) в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м^3.

Масла для произ-ва кам.-уг., дорожных покрытий – антраценовое, поглотительное, антраценовые фракции, пековые дистилляты и т. п. Смеси этих масел с кам.-уг. пеком представляют собой вязкие горючие жидкости с т. всп. 150–190 °С, т. воспл. 180–270 °С, т. самовоспл. более 540 °С; содержат антрацеи, фенантрен, хризен, пирен, акридин, 3,4-бензпиреи и др.; ПДК аэрозолей и паров в-в, выделяемых дегтями в воздухе рабочих помещений, не более 0,2 мг/м^3. Вследствие дефицита кам.-уг. пека разработана технология приготовления дегтей путем термич. обработки антраценовых фракций и пековых дистиллятов без применения пека или с небольшой его добавкой.

Масла для консервирования древесины находят наиб. применение на железнодорожном транспорте при пропитке шпал (более 70% от всего произ-ва К. м.-консервантов), что увеличивает средний срок их службы до 18 лет (непропитанные шпалы эксплуатируются обычно 5–8 лет). Масла-антисептики, напр. креозотовое, получают смешением первой антраценовой фракции и поглотительного масла с добавкой других К. м. и послед. кристаллизацией композиции. Характеристика: плотн. 1,09–1,13 г/см^3, содержание нерастворимых в толуоле в-в и воды не более соотв. 0,3 и 1,5% по массе; фракционный состав (в % по объему) – до 210 °С не более 3, до 275 °С в пределах 10–35, до 315 °С в пределах 30–50, до 360 °С не менее 70; отсутствие осадка в масле, нагретом до 35 °С; т. всп. 100–110 °С, т. воспл. ок. 150 °С, т. самовоспл. ок. 540 °С.

Лит. см. при ст. *Каменноугольная смола.* *М. С. Литвиненко.*

КАМЕННЫЕ УГЛИ, класс твердых горючих ископаемых растит. происхождения; разновидность *каустобиолитов*, занимающая промежут. положение (по метаморфизму) между *бурыми углями* и *антрацитом*.

К. у. – неоднородные плотные образования черного, реже серо-черного цвета, в к-рых по внеш. признакам различают макроингредиенты: блестящие (витрен), полублестящие (кларен), матовые (дюрен), волокнистые (фюзен). Эти составляющие чаще всего располагаются слоями, придавая К. у. полосчатую структуру. Под микроскопом идентифицируют след. петрографич. группы мацералов (мнкрокомпонентов): витринит, семивитринит, инертинит, липтинит. Перечисл. группы образовались из разных частей растит. материалов (лигнина, смол, белков, жиров, углеводов) в результате физ.-хим. и биохим. процессов (диагенез) и под действием геол. факторов – повышенных т-р и давлений в земных недрах (метаморфизм).

Составные части К. у.: основная – горючая, или органическая, масса угля (ОМУ), влага и минер. включения, образующие при сжигании золу. Неодинаковые количеств. соотношения групп мацералов, элементов ОМУ и минер. примесей, а также различие степени метаморфизма обусловили все многообразие встречающихся в природе К. у. и их св-в. С возрастанием степени метаморфизма изменяются: элементный состав ОМУ, степень ее термич. неустойчивости, оцениваемая выходом летучих в-в (образуются при нагр. от 840 до 860 °С без доступа воздуха); общая пористость (от 4 до 8% по объему); плотность (от 1,16–1,31 до 1,36–1,47 г/см^3 соотв. в группах витринита и инертинита); содержание гироскопич. влаги (от 7–9 до 0,2–0,4% по массе), уд. теплоемкость и теплота сгорания. По степени метаморфизма К. у. классифицируют на марки (см. табл.). Зольность К. у. составляет 5–30% по массе и более и, как правило, не зависит от степени метаморфизма. Для улучшения качества К. у. минер. примеси м. б. отделены от горючей части спец. методами (см. *Обогащение полезных ископаемых, Флотация*). Главные составляющие золы: оксиды Si, Fe и Al, редкие и рассеянные элементы (Ge, V, W, Ti и т. д.), а также драгоценные металлы (Au, Ag).

Горючая масса содержит C, H, N, O и S, входящую также в состав минер. части. ОМУ – сложная гетерог. смесь разл. высокомол. соединений или полиассоциированных олигомеров с небольшим кол-вом легко экстрагируемых битумов. Эта смесь имеет сложную относительно устойчивую общую структуру, элементами к-рой являются мол. и надмол. образования. Широкое распространение получили представления о гибридном характере мол. структуры, состоящей из пространственных, плоскостных и линейных фрагментов. Последние включают преим. макроалифатич. радикалы и O-, N- и S-содержащие функц. группы (см. также *Гидрогенизация угля*).

В связи с различием состава и строения К. у. понятие о мол. структуре относят не к ним в целом, а к отдельным группам мацералов (см. выше). Наиб. существ. отличие друг от друга их мол. структур заключается в увеличении доли и степени конденсированности ароматнч. структур в инертините и витрините по сравнению с липтинитом. Надмол. структура – агрегаты макромолекул, связанных гл. обр. донорно-акцепторными взаимодействиями. По совр. представлениям, именно надмол. структура К. у. в значит. степени

ПРИМЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗНЫХ МАРОК КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Марка угля	Элементный состав*, %				Выход летучих в в*, %	Уд теплоемкость, КДж (кг К)	Уд теплота сгорания, МДж/кг
	C	H	N	O+S			
Длиннопламенные (Д)	80	5,5	1 8	12 7	43	1,30	33,28
Газовые (Г)	84	5,0	1,7	9,3	38	1 21	35,38
Жирные (Ж)	87	5 0	1,5	6,5	33	1,21	35 38
Коксовые (К)	88	4,8	1,5	5,7	24	1,11	36,00
Отощенные спекающиеся (ОС)	89	4 5	1,5	5 0	14	1,10	36 00
Тощие (Т)	91	4,0	1,0	4 0	12	1,09	35,59

* В расчете на горючую массу

ответственна за мн специфич. св-ва, в т ч. главные технологические – спекаемость и коксуемость (см *Кокс каменноугольный, Коксование, Полукоксование*)

Наиб крупнотоннажные потребителн К у – топливно-энергетич. комплекс и коксохим. произ-во (более 25%, преим угли марок Г, Ж, К, ОС) с получением кокса, *коксового газа* и ценных хим. продуктов (см. *Каменноугольная смола, Каменноугольные масла, Коксохимия*) Перспективное направление использования К у.– гидрирование угля для выработки синтетич. жидкого топлива Представляют интерес процессы газификации К. у. (см. *Газификация твердых топлив, Газификация твердых топлив подземная*). Переработкой К у. извлекают в пром. масштабах V, Ge и S, получают активный уголь и т д

К.у залегают в пластах и линзовидных образованиях разл. мощности (от долей метра до неск десятков и сотен метров) на разной глубине (от выхода на пов-сть до 2500 м и глубже) в отложениях почти всех геол систем – от девона до неогена и широко распространены в карбоне, перми и юре. Самые крупные зарубежные угольные бассейны Аппалачский и Пенсильванский (США), Рурский (ФРГ), Верхнесилезский (ПНР), Остравско-Карвинский (ЧССР), Шаньси (КНР), Южно-Уэльский (Великобритания). Геол. запасы К у. в СССР ок 3,9 трлн т (до 45% мировых) условного топлива (1984). Наиб. разведанные запасы сосредоточены в Кузнецком, Донецком, Карагандинском, Южно-Якутском, Минусинском и Буреинском бассейнах; крупные потенциальные ресурсы имеются в Тунгусском, Ленском и Таймырском бассейнах Общая добыча К у. в СССР превышает 760 млн т/год (1987).

Лит Аронов С Г, Нестеренко Л Л, Химия твердых горючих ископаемых, Хар, 1960 Касаточкин В И, Ларина Н К Строение и свойства природных углей М, 1975, Грязнов Н С, Основы теории коксования, М, 1976, Скляр М Г, Физико-химические основы спекания углей, М, 1984

М Л Улановскии

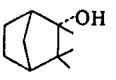
КАМФА́Н (1,7,7-триметилбицикло[2 2 1]гептан, борнан), см ф-лу (черточками обозначены группы CH_3), мол. м. 138,24, бесцв кристаллы с характерным запахом, напоминающим запах борнеола, т. пл 158–159 °С, т. возг. 161 °С, хорошо раств в диэтиловом эфире и этилацетате, хуже – в метаноле, этаноле и петролейном эфире, не раств в воде Устойчив к нагреванию и окислению, напр конц H_2SO_4 не действует на него даже при 180 °С При обработке К разб HNO_3 при 145–150 °С образуется смесь *экзо-* и *эндо*-2-нитрокамфанов (т пл соотв 128–130 и 146–147 °С) При хлорировании К в р-ре CCl_4 последовательно образуются борнилхлорид и 2,3-дихлоркамфан

Осн способы получения К : перегонка гидразона камфоры в присут. безводного KOH, восстановление борнилхлорида натрием в спирте Углеродный скелет К – структурная основа мн бициклич терпенов и их производных, в т ч камфена, борнеола, камфоры

Лит см при ст *Камфора*

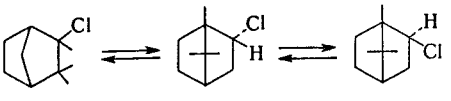
КАМФЕ́Н (2,2-диметил-3-метиленбицикло[2 2 1]гептан, 2,2-диметил-3-метиленнорборнан), ф-ла I (одной черточкой обозначены группы CH_3, двумя – CH_2), мол м 136,23, бесцв. кристаллы с характерным камфорным запахом, для (+)-К т пл 52,5 °С, т. кип. 160–162 °С, d_4^{30} 0,8450, n_D^{25} 1,4570, α_D^{20} +112° (бензол); для (±)-К т пл 51–52 °С, т кип 158,5–159,5 °С, давление пара (в мм рт ст /°С) 3,5/60, 17,3/100, 33,5/120, 60,6/140, 103,3/160, $\Delta H^0_{сгор}$ – 6,15 МДж/моль Хорошо раств в диэтиловом эфире и бензоле, хуже – в этаноле, не раств в воде

I



II

При гидрнровании К на платиновом кат образуется изокамфан (2,2,3-триметилнорборнан, т пл 65 °С, т кип 166 °С/760 мм рт. ст. или 100/100) При гидратации К в зависимости от условий образуются камфенгидрат (2,2,3-триметил-3-норборнанол, т пл 151–152 °С, ф-ла II) или смесь вторичных спиртов – борнеола и изоборнеола При действии на К соляной к-ты образуется равновесная смесь изомерных хлоридов. камфенгидрохлорида (2,2,3-триметил-3-хлорнорборнана, т пл 125–127 °С, III), борнилхлорида (т пл. 132 °С, IV), изоборнилхлорида (т пл 161,5 °С, V) с преобладанием последнего Взаимод К с бромистоводородной и иодистоводородной к-тами приводит в осн к соответствующим изоборнилгалогенидам См также *Камфеновые перегруппировки*



III IV V

Окислением К $KMnO_4$ получают камфенгликоль $C_{10}H_{18}O_2$, камфениловый альдегид $C_{10}H_{16}O$, камфениловую к-ту $C_{10}H_{16}O_3$, камфенилон $C_9H_{14}O$ и в значит кол-вах камфеновую к-ту $C_{10}H_{16}O_4$, изомерную камфорной к-те Окисленне К. хромовой к-той приводит гл обр к камфоре, окисление озоном и кислородом воздуха – к камфенилону При взаимод К с гидропероксидами образуется камфеноксид (т пл 86–88 °С, т. кип 90–92 °С/20 мм рт ст) При хлорировании и бромированин К. водород метиленовой группы замещается галогеном с образованием 3-галогенометилен-2,2-диметиленнорборнана Дегидрогалогенированием последнего *трет*-бутилатом калия получают сильно напряженный *эндо*-4,4-диметилбицикло[3 2.1]окт-2-ин К присоединяет HClO с образованием камфенхлоргидрина $C_{10}H_{16}ClOH$ (т пл 93 °С) При взаимод. К. с триоксиметиленом водород в метнленовой группе замещается на CH_2OH.

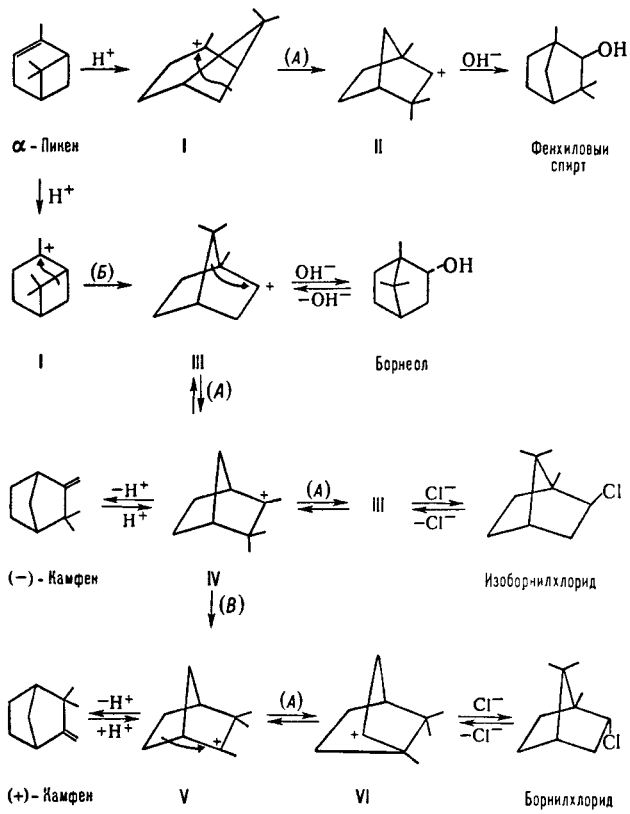
К содержится в скипидарах хвойных пород, особенно в хвойных эфирных маслах, а также в кипарисовом, лавандовом, лимонном, фенхельном, валериановом и др маслах Синтезируют его чаще всего изомеризацией α- и β-пиненов в присут титанового кат (выход 70%), дегидратацией изоборнеола или дегидрохлорированием борнил- и изоборнилхлоридов

К применяют в произ-ве камфоры, инсектицидов, напр полихлоркамфена, теринона – компонента иммерсионного масла для микроскопин, душистых в-в, напр изоборнилацетата, кедрола, мустерона, санталидола Т. всп. 30 °С, т самовоспл 231 °С, ниж. КПВ 0,82% по объему.

Лит см при ст *Камфора*

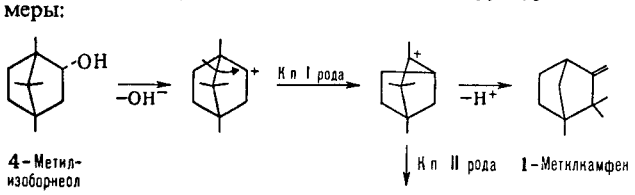
КАМФЕ́НОВЫЕ ПЕРЕГРУППИРО́ВКИ, приводят к перестройке углеродного скелета соед терпенового ряда в условиях нуклеоф замещения, присоединения или элиминирования При возникновении карбенневого центра в молекуле (см *Карбкатионы*) в результате отщепления аниона (OH^-, Cl^- и др) или присоединения электроф частицы по двойной связи может происходить перемещение связи С—С в алицикле (путь *А*), мостике (*Б*) или 1,2-миграция боковой углеводородной группы, обычно CH_3(*В*) Эти процессы м. б.

параллельными или последовательными (ф-лы I–VI – промежут. карбкатионы; черточками обозначены группы CH_3):

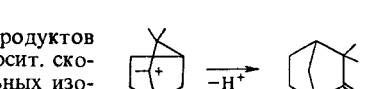


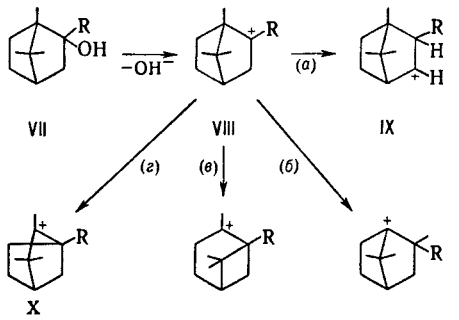
Различают К. п. I и II родов. Первые (наз. *Вагнера–Меервейна перегруппировкой*) характеризуются изменениями только циклич. части молекулы (пути *А* и *Б*), напр. при превращении борнеол → III → IV → (−)-камфен. Они должны приводить к оптически активным соед., поскольку один из асимметричных атомов С молекулы исходного в-ва в р-ции не участвует. Однако обычно образуются рацематы или смеси энантиомеров в результате одновременно происходящей миграции группы CH_3 (путь *В*), этот параллельный процесс наз. К. п. II рода, или перегруппировкой Наметкина [напр., (−)-камфен → IV → V → VI → → борнилхлорид].

При К. п. могут образовываться также структурные изомеры:



Состав и структура продуктов К. п. определяется относит. скоростью ряда параллельных изомеризаций. Напр., для производных борнеола (VII) возможны: 1,2-гидридный сдвиг (*а*), 1,2-миграция группы CH_3 (*б*), перемещение мостика (*в*) и сужение алицикла (*г*). Однако в осн. реализуется путь (*г*), поскольку в случае (*а*) образуется менее стабильный вторичный карбкатион (IX), путь (*б*) запрещен *Бредта правилом*, по пути (*в*) получается термодинамически невыгодный четырехчленный цикл:





Карбкатион X может далее элиминировать протон, присоединить нуклеофил или претерпеть перегруппировку, напр. 1,2-сдвиг мостиковой группы CH_3.

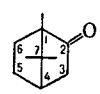
К. п. применяют для синтеза разл. пронзводных терпенового ряда, напр. камфоры из α-пинена, изоборнилацетата из камфена.

К. п. I рода открыта Е. Е. Вагнером в 1899, II рода – С. С. Наметкиным в 1924.

Лит. Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., М., 1973

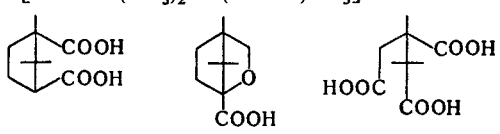
С. М. Лукьянов

КА́МФОРА (камфара́, 2-борнанон, 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-он), ф-ла I (черточками обозначены группы CH_3), мол. м. 152,23; бесцв. кристаллы с характерным запахом; т. пл. (+)- и (−)-изомеров 178,2–178,6 °С, (±)-изомера 178–178,5 °С, т. кип. 207,4–209,1 °С (возг.); d_4^{20} 0,992, $[\alpha]_D^{20}$ для (+)-К. +44,3°, для (−)-К. −44,22° (абс. спирт, 50%); C_p^0 1,733 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{сгор}$ −5906,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 34,45 кДж/кг, $\Delta H^0_{исп}$ 50,75 кДж/моль; давление пара, в кПа (°С): 0,048 (20), 51,87 (180,3), 99,60 (206,7); тройная точка 180,1 °С (51,3 кПа). Легко возгоняется и перегоняется с водяным паром; флуоресцирует в УФ свете; легко раств. в орг. р-рителях и конц. минеральных к-тах, плохо – в воде; при растирании с фенолом, ментолом и цимолом образует эвтектич. смеси.



I

К. обладает св-вами кетонов: образует оксим (т. пл. 118 °С; т. кип. 249–254 °С, с разл.), семикарбазон (т. пл. 247,8 °С), фенилгидразон (т. кип. 210 °С/17 мм рт. ст.); в отличие от большинства кетонов не взаимод. с $NaHSO_3$. При действии на (+)- или (−)-К. Br_2 или Cl_2 образуются соотв. 3-бромкамфора (т. пл. 78 °С) или 3-хлоркамфора (т. пл. 94 °С). При нагр. с КОН превращ. в основном в 1,2,2,3-тетраметилциклопентанкарбоновую (камфолевую) к-ту. При нагр. с PCl_5 превращ. в 2,2-дихлоркамфан (т. пл. 155–156 °С), к-рый перегруппировывается в 2,4-дихлоркамфан; длительное нагревание К. с PCl_5 приводит к *п*-цимолу. При комнатной т-ре К. не взаимод. с конц. H_2SO_4, но в присут. $(CH_3CO)_2O$ превращ. в камфан-2-сульфокислоту (т. пл. 194 °С, с разл.); нагревание с конц. H_2SO_4 при 105–110 °С приводит к карвенону (3-*п*-ментен-2-он) и 3′,4′-диметилацетофенону. Под действием HNO_3 К. окисляется в камфорную к-ту (ф-ла II), к-рая далее м. б. окислена до камфановой (III), камфороновой (IV) и, наконец, триметилянтарной [$HOOCC(CH_3)_2CH(COOH)CH_3$] к-т.

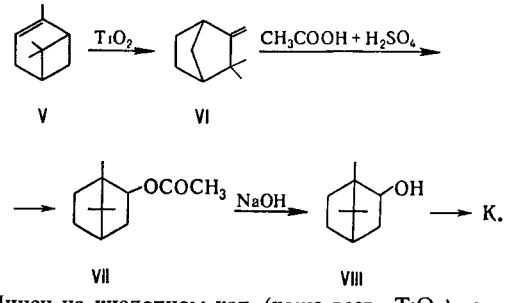


II III IV

К. содержится в эфирных маслах камфорного лавра, сибирской пихты, базилика, полыни, камфорного шалфея, а также в т. наз. осмольном скипидаре, получаемом экстракцией смолистой древесины. (+)-К. выделяют из камфорного лавра; (−)-К. получают из хвойного масла сибирской пих-

ты, содержащего до 40% борнеола и борнилацетата, 20% камфена и 10–30% α-пинена. При этом смесь борнеола и борнилацетата выделяют из масла ректификацией, борнилацетат омыляют до борнеола, к-рый затем дегидрируют в К.

В пром-сти (±)-К. синтезируют из скипидара или его основного компонента α-пинена (ф-ла V) по схеме:



α-Пинен на кислотном кат. (чаще всего TiO_2) изомеризуют в камфен (VI), к-рый очищают от побочных продуктов (лимонена, терпинолена, фенхенов) и обработкой уксусной или муравьиной к-той переводят в изоборнилацетат (VII) или изоборнилформиат. Последние при омылении р-ром NaOH превращают в изоборнеол (VIII), к-рый затем дегидрируют в К. Т-ра кристаллизации техн. К. не ниже 164 °С, содержание осн. в-ва ⩾ 87%, этерифицирующих в-в ⩽ 3%, воды ⩽ 2%.

В пром-сти К. – пластификатор при получении целлулоида и пленок на его основе, флегматизатор бездымных порохов, репеллент (против моли и комаров), исходный продукт в синтезе бромкамфоры

Очищенные прир. (+)-К и синтетич. (−)- или (±)-К. с содержанием осн. в-ва 97% и т-рой кристаллизации 174 °С усиливают сердечную деятельность, возбуждают центр. нервную систему, стимулируют дыхание и кровообращение. К. – кардиотонич. и аналептич ср-во, компонент камфорного спирта и др. местных раздражающих и антисептич. препаратов; применяется в виде масляного р-ра. В медицине используется также 3-бромкамфора. Для К. т. всп. 50 °С, ниж. КПВ 10,1 г/м^3.

Осн. производители К. кроме СССР – ФРГ, Великобритания, Китай, Индия, Япония. Мировое произ-во ок. 9 тыс. т/год (1980).

Лит Чугаев Л А, Избранные труды, т 2, М, 1955, Саратиков А С, Камфора (Фармакология и клиническое применение), Томск, 1966, Рудаков Г А, Химия и технология камфоры, 2 изд, М, 1976

КАНА́ТНЫЕ СМА́ЗКИ, пластичные смазки, предназначенные для защиты от износа и коррозии проволоки, из к-рой свивают стальные канаты. Фрикционные К. с. для передач с тяговыми шкивами должны дополнительно увеличивать коэф. трения каната по желобу шкива. К. с. должны быть работоспособны при низких т-рах (до −60 °С), не испаряться, не содержать абразивных примесей, водорастворимых к-т и щелочей. Разновидность К. с – т. наз. пропитки для предотвращения гниения орг. сердечников стальных канатов. Пропитка, частично выдавливаясь из сердечника, смазывает проволоки и пряди каната. Наиб. широко в качестве К. с. используют композиции (сплавы), включающие вязкое нефтяное масло, битум, петролатум, парафин, церезин, озокерит. Для повышения адгезии, улучшения консервац. св-в, водостойкости и т. п. в состав К. с. вводят полимеры, антифрикц. добавки (графит, MoS_2), противозадирные присадки и др. В СССР применяют мазеобразные, пластичные К. с. (напр торсиолы), за рубежом более распространены жидкие и полужидкие. При изготовлении стального каната струю расплавл. К. с. направляют в зону скрутки его проволок (прядей). При эксплуатации каната К с. наносят на его пов-сть в расплавленном виде или из р-ра в летучем орг. р-рителе (бензин, перхлорэтилен и др.). Произ-во К. с. в СССР составляет 10% от всего выпуска пластичных смазок.

Лит Синицын В В, Подбор и применение пластичных смазок, 2 изд, М, 1974, его же, Пластичные смазки в СССР. Справочник, 2 изд., М, 1984

В.В. Синицын

КАНИФО́ЛЬ (от назв. др.-греч. г. Колофон в Малой Азии), твердая составная часть смолистых в-в хвойных пород деревьев, остающаяся после отгонки из них летучих в-в – *скипидара*. Хрупкая, стеклообразная, прозрачная смола от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Содержит 60–92% *смоляных кислот* (в осн. абиетиновую к-ту), 0,5–12% насыщенных и ненасыщенных жирных к-т, 8–20% нейтральных в-в (сескви-, ди- и тритерпеноиды). К. хорошо раств. в диэтиловом эфире, абс. этаноле, ацетоне, бензоле, хуже – в бензине, керосине, не раств. в воде. Перегоняется с перегретым до 200 °С паром без разложения. Т. размягч. 40–75 °С, т. пл. 100–140 °С, т. кип. 250 °С/5 мм рт. ст., т. крист. 95–110 °С; d_{20}^{20} 1,07–1,09; η 3,7·10^6 Па·с (50 °С), 1,4·10^2 Па·с (140 °С); C_p^0 2,3 кДж/(кг·°С), теплопроводность 0,46 кДж/(м·ч·°С), теплотворная способность 37170–38518 кДж/кг; $\Delta H_{исп}^0$ 168–190 кДж/кг; ρ 10^{12} Ом·см; кислотное число 100–180.

При взаимод. с минер. и орг. основаниями К. образует соли (т. наз. канифольное мыло), напр. $C_{19}H_{29}COONa$; со спиртами (лучше многоатомными) – эфиры канифоли. Нагревание К. с оксидами металлов (Zn, Ca, Al, Ba и др) приводит к образованию резинатов, используемых в качестве *сиккативов*. К., особенно измельченная, легко окисляется O_2; вступает в р-ции, свойственные смоляным к-там.

В зависимости от вида сырья и способа получения различают живичную, экстракционную и талловую К. Живичную К. получают из *живицы* сосны обыкновенной при отгонке с паром скипидара с одновременным сплавлением нелетучего остатка; экстракционную – из просмоленной древесины (в осн. пней) хвойных пород (т. наз. осмола) экстракцией бензином с послед. отгонкой р-рителя, летучих в-в и одновременным сплавлением нелетучего остатка; таллловую – вакуумной ректификацией *таллового масла*.

Товарную К. характеризуют по цвету, т-ре размягчения, значению кислотного числа, содержанию мех. примесей, зольности. Лучшими потребительскими св-вами обладает живичная К. (т. размягч. 68 °С, кислотное число ⩾ 168, зольность ⩽ 0,03%, содержание неомыляемых в-в 5–7%, жирные к-ты практически отсутствуют). Экстракционная К. обладает более темным цветом; т. размягч. 52–54 °С, кислотное число 150–155, содержание жирных к-т до 12%.

Для придания К. стойкости к действию света и окислению ее подвергают разл. хим. превращениям, получая т. наз. модифицированную К. При этом различают: 1) гидрированную К., получаемую гидрированием р-ра К. в бензине в присут. Pd или Pt при т-ре 130–150 °С, давлении H_2 4–5 МПа; состоит в осн. из дигидросмоляных к-т; не кристаллизуется, стойка к воздействию света, применяется для пропитки бумаги, в кабельной пром-сти, в качестве сырья для орг. синтезов; 2) диспропорционированную К., получаемую нагреванием К. при 150–300 °С в присут. Pd, S, Se, галогенов, тиофенолов и др.; состоит в осн. из де- и дигидроабиетиновой к-т; применяется в качестве эмульгатора в произ-ве эмульсионных каучуков; 3) полимеризованную К., образующуюся из 50%-ного р-ра К. в орг. р-рителях при 35–45 °С в присут. H_2SO_4, BF_3, $AlCl_3$ и др. кат.; состоит в осн. из димеров смоляных к-т ф-лы $(C_{19}H_{29}COO)_2$; т. размягч. 80–100 °С, кислотное число 150–155; применение – сырье для получения резинатов и эфиров К.; 4) конденсационную К., получаемую нагреванием К. при 150–220 °С с малеиновым ангидридом или фумаровой к-той; содержит в осн. смоляные к-ты и малеопимаровую к-ту; живичная К., модифицир. малеиновым ангидридом, имеет т. размягч. 70–85 °С, кислотное число 180, экстракционная – т. размягч. 70–80 °С, кислотное число > 170. Мн. виды модифицир. К. – компоненты клеев для проклейки бумаги и картона. В пром-сти используют также эфиры К. и канифольное мыло. Эфиры одноатомных спиртов – вязкие, высококипящие жидкости, многоатомных спиртов – твердые смолы. Хорошо раств. в неполярных р-рителях, трудно омыляются, хорошо

совмещаются с пигментами. Эфиры многоатомных спиртов получают прямой этерификацией К. при 250–300 °С (с катализаторами или без них) Применение: адгезионные добавки в произ-ве водо- и термостойких лаков и красок, окрашенных полимерных изделий. Канифольное мыло – натриевые (реже калиевые) соли К. (предпочтительно модифицированной); аморфные гидрофильные продукты, хорошо раств. в воде. Обладает высокой моющей способностью, растворяет жиры, образует стабильные коллоидные р-ры с орг. р-рителями. Применение: эмульгатор в произ-ве синтетич. каучука, латексов, битумных эмульсий, компонент клеевых и пропиточных составов, добавка к жирам (до 10%) при мыловарении; соли Ca, Zn, Al, Mn и Co – сиккативы.

Объем произ-ва К. и продуктов на ее основе в СССР ок. 160 тыс. т/год (1985).

Лит Комшилов Н Ф, Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот, М, 1965 Жильников В И, Хлопотунов Г Ф, Модифицированная канифоль, М, 1968, Журавлев П И, Канифоль, скипидар и продукты их переработки, М, 1988

КАННИЦЦА́РО РЕА́КЦИЯ, окислит.-восстановит. диспропорционирование альдегидов под действием щелочи с образованием первичных спиртов и карбоновых к-т, напр.:

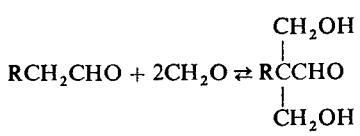
$$2RCHO \xrightarrow{но^-} RCOOH + RCH_2OH$$

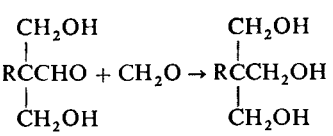
Альдегид обрабатывают конц. водным или водно-спиртовым р-ром щелочи при охлаждении или слабом нагревании. Катализаторы – разл. металлы (напр., Ag, Ni, Co, Cu) и их оксиды. В р-цию вступают альдегиды, не содержащие атом H в α-положении к карбонильной группе. В противном случае предпочтительней идет не К. р., а альдольная конденсация. Электроноакцепторные заместители в кольце ароматич. альдегидов ускоряют процесс, а электронодонорные замедляют. Бензальдегиды с заместителями в *орто*-положениях в К. р. не вступают; *о*- и *п*-гидроксибензальдегиды реагируют только в присут. Ag.

Р-цию с использованием двух разл. альдегидов (т. наз. перекрестная К. р.) применяют гл. обр. для получения с большим выходом первичных спиртов из ароматич. альдегидов. В качестве восстановителя при этом обычно выступает формальдегид:

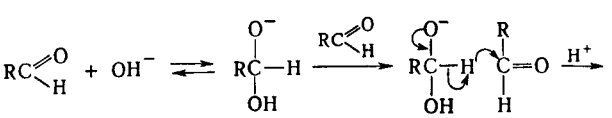
$$ArCHO + CH_2O \rightarrow ArCH_2OH + HCOOH$$

При синтезе полигидроксиметилированных соед. формальдегид на первой стадии участвует в альдольной конденсации, а затем в качестве восстановителя в перекрестной К. р.:





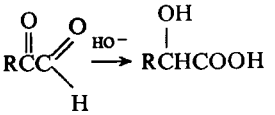
Предполагаемый механизм К. р. в гомог. среде включает стадию гидридного переноса



$\longrightarrow RCOOH + RCH_2OH$

Для ароматич. альдегидов не исключена возможность участия в К. р. анион-радикалов, образующихся в результате одноэлектронного переноса.

Р-ция, подобная К. р., осуществляется при внутримол. диспропорционировании α-кетоальдегидов в присут. щелочей (перегруппировка Канниццаро):



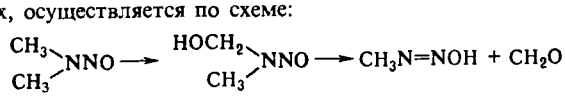
К. р. применяют для пром. синтеза пентаэритрита, препаративного получения спиртов, карбоновых к-т и др.

Р-ция открыта С. Канниццаро в 1853.

Лит Гейсман Т А, в сб Органические реакции, пер с англ, сб 2, М, 1950, с 106–27, Ashby E C, Coleman D T, Gamasa M P, «Tetrahedron Letters», 1983, v 24, N 9, p 851–54 *Е Г Тер-Габриэлян*

КАНЦЕРОГЕ́ННЫЕ ВЕЩЕСТВА́ (канцерогены, онкогенные в-ва), хим. соед., увеличивающие частоту возникновения злокачеств. опухолей.

Среди К. в. условно различают агенты прямого и непрямого действия. К первым относят высокореакционные соед. (этиленоксид и его производные, азотистые иприты и др.), способные непосредственно реагировать с биополимерами (ДНК, РНК, белки). Непрямые К. в. сами по себе инертны и превращаются в активные соед. при участии ферментов клетки – напр. монооксигеназ, катализирующих включение одного атома кислорода в молекулу субстрата. В результате образуются в-ва, к-рые реагируют с биополимерами. Так, метаболич. активация непрямого К. в. N-нитрозодиметиламина (НДМА), вызывающего опухоли у мн. видов животных, осуществляется по схеме:



НДМА

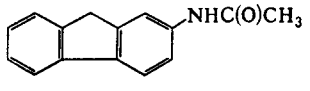
Образующийся при этом диазогидроксид способен алкилировать биополимеры клетки, в т. ч. нуклеоф. центры оснований ДНК. Предполагают, что при этом наиб. важная мишень – гуанин, алкилирование к-рого по атому O в положении 6 приводит к возникновению *мутаций* (см. также ст. *Мутагены*). Мутации возникают в процессе репарации (восстановления) ДНК, если вырезанный эндонуклеазами поврежденный участок восстанавливается с ошибками (напр., в результате изменения первоначальной последовательности нуклеотидов), к-рые копируются при репликации (самовоспроизведении ДНК) и, зафиксировавшись таким образом, передаются в ряду клеточных поколений. Если такие структурные изменения происходят в протоонкогене (нуклеотидной последовательности ДНК, обусловливающей злокачеств. трансформацию клетки), то это приводит к превращению его в онкоген и синтезу мутантных регуляторных белков, осуществляющих отдельные стадии злокачеств. трансформации клетки. То же самое может происходить в результате вызванных К. в. изменений в расположении генов в геноме (напр , при транслокации гена *С-тус* в область активно транскрибируемых иммуноглобулиновых генов при лимфоме Бёркитта).

Возникновение онкогенных мутаций – стадия инициации канцерогенеза (превращения нормальной клетки в опухолевую), а вызывающие канцерогенез агенты наз канцерогенами-инициаторами. Дальнейшие изменения клетки на пути злокачеств. превращения вызывают промоторы канцерогенеза, к-рые обусловливают нарушения межклеточного взаимод., клеточного обмена, приводят клетку в состояние фенотипически выраженной опухолевой трансформации и к развитию опухоли. Первичный опухолевый узел прогрессирует в осн в результате клеточного отбора, изменяя свои св-ва в зависимости от разл воздействий (гормональных, химиотерапевтических) чаще всего в

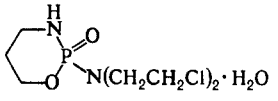
сторону дедифференцировки и уменьшения зависимости от регуляторных воздействий организма.

Наиб. изученными промоторами кожного канцерогенеза являются нек-рые производные дитерпенов, печеночного – фенобарбитал (5-фенил-5-этил-2,4,6-пиримидинтрион) и нек-рые хлорорг. соед., в толстой кишке – желчные к-ты. Подавляющее большинство К. в. обладает как инициирующей, так и промотирующей активностью и относятся к «полным» К. в.

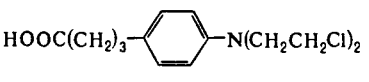
Мн. К. в. обладают выраженной органотропностью (способностью индуцировать опухоли в определенных органах), к-рая м. б. обусловлена распределением К. в. в организме и особенностями их метаболизма в клетках разных органов. Так, напр., 2-нафтиламин и бензидин вызывают у человека рак мочевого пузыря, винилхлорид – ангиосаркомы печени, асбест – мезотелиомы плевры и брюшины. В эксперименте опухоли кожи вызывают полициклич. ароматич. углеводороды (напр., 1,2-бензопирен, 9,10-диметил-1,2-бензоантрацен), опухоли печени – производные флуорена (напр., 2-ацетиламинофлуорен, ф-ла I): нек-рые азосоединения (напр., 3-метил-4′-диметиламиноазобензол), микотоксины (напр., афлатоксин B_1), опухоли кишечника – производные гидразина (напр., диметилгидразины). Отмечена видовая специфичность действия мн. К. в. Так, 2-ацетиламинофлуорен – К. в. для крыс, но не для морских свинок, афлатоксин B_1 обнаруживает высокую активность в организме крыс и радужной форели, но малоактивен для мышей.



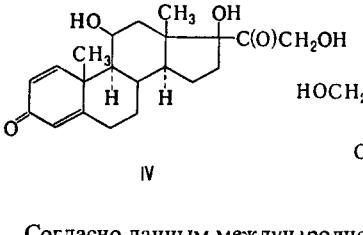
I



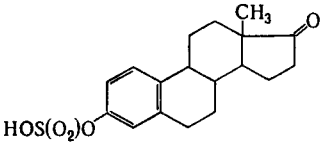
II



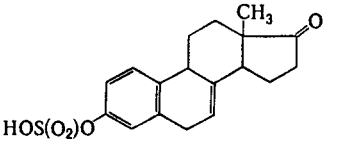
III



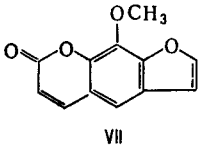
IV



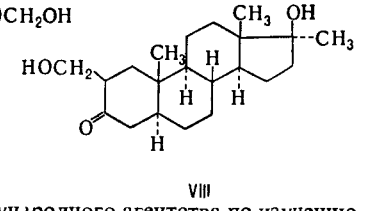
V



VI



VII



VIII

Согласно данным международного агентства по изучению рака (МАИР), в 1985 насчитывалось 9 производств. процессов и 30 соед., продуктов или групп соед., безусловно способных вызывать опухоли у человека. Еще 13 в-в рассматриваются как агенты с весьма высокой вероятностью канцерогенного риска для человека К безусловным К. в. относятся: азатиоприн, или имуран (см. *Иммуномодулирующие средства*); противоопухолевые ср-ва (нек-рые из них в настоящее время не используются) – циклофосфан (II), хлорбутин (III), милеран $CH_3S(O_2)O(CH_2)_4OS(O_2)CH_3$, мелфалан L-*n*-[(ClCH$_2CH_2$)$_2$N]C$_6H_4CH_2$CH(NH$_2$)COOH; комбинация противоопухолевых препаратов, включающая прокарбазин *n*-[(CH$_3$)$_2$CHNHC(O)]C$_6$H$_4$CH$_2$NHNHCH$_3$ · HCl, азотистый иприт, винкристин (алкалоид, содержащийся в растении барвинок розовый) и преднизолон (IV); обезболивающие ср-ва, содержащие фенацетин *n*-$C_2H_5OC_6H_4NHC(O)CH_3$; смесь эстрогенов [пиперазиниевая и Na-соль эстрона (V) и Na-соль эквилина (VI)]; винилхлорид; диэтилстильбэстрол [*n*-HOC$_6$H$_4$C(C$_2$H$_5$)=]$_2$; иприт; метоксазолен (VII) в сочетании с УФ облучением; бензол; 2-нафтиламин; N,N-*бис*-(2-хлорэтил)-2-нафтиламин; треосульфин [$CH_3S(O)_2OCH_2CH(OH)]_2$; 1,1′-дихлордиметиловый эфир; бензидин, 4-аминобифенил; мышьяк и его соед.; хром и нек-рые его соед.; каменноугольный деготь; пек, получаемый из этого дегтя; нефтяные масла; сланцевые масла; сажа; асбест; табачный дым; жвачка, содержащая листья бетеля и табака; жевательный табак.

К условным К. в. для человека относят: акрилонитрил, нек-рые афлатоксины, 1,2-бензопирен, бериллий и его соед., диметил- и диэтилсульфат, никель и нек-рые его соед., прокарбазин, *о*-толуидин, фенацетин, азотистые иприты, креозот и гидрооксиметалон (VIII).

Повыш. частота возникновения злокачеств. опухолей наблюдается на предприятиях по газификации угля, очистке никеля; произ-ву аурамина (диарилметановый краситель); при подземной добыче гематита (красного железняка) в шахтах, загазованных радоном; в резиновой, мебельной и обувной пром-стях; при произ-ве кокса и изопропилового спирта с использованием H_2SO_4.

В быту К. в. поступают в организм человека с продуктами курения табака, к-рые вызывают рак мн. локализаций (в первую очередь рак легкого), с выхлопами двигателей внутр. сгорания, дымовыми выбросами отопит. систем и пром. предприятий, микотоксинами, загрязняющими продукты питания при неправильном их хранении, и т. д. Показана возможность синтеза в желудке человека канцерогенных нитрозаминов из вторичных аминов и нитритов. Эндогенные К. в. образуются в организме при нарушении обмена нек-рых аминокислот, в частности триптофана и тирозина, к-рые могут превращаться соотв. в канцерогенные 3-гидроксикинуренин [2-амино-3-гидрокси-1-(2-амино-3-карбокси-1-оксопропил)бензол] и 3-гидроксиантраниловую (2-амино-3-гидроксибензойную) к-ту.

Действие К. в. может быть существенно ослаблено с помощью витаминов (рибофлавина, аскорбиновой к-ты, витамина Е), β-каротина (каротиноид), микроэлементов (солей Se и Zn), ряда др. хим. соед. (напр., тетурама, нек-рых стероидов).

Лит. Шабад Л. М., Эволюция концепций бластомогенеза, М., 1979, Итоги науки и техники. Сер. Онкология, т. 15. Химический канцерогенез, М., ВИНИТИ, 1986, IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Suppl., v. 4. Chemicals, industrial processes and industries associated with cancer in humans. Lyon, 1982 (IARC Monographs, v. 1 to 29); Valinio H. [a.o.], «Carcinogenesis», 1985, v. 6, № 11, p. 1653–65. *Г. А. Белицкий.*

КАОЛИ́Н [от назв. местности Каолин (букв. – высокий холм) в Китае, где впервые добывались белые глины], тонкодисперсная глинистая порода, состоящая в осн. из каолинита $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Al_2O_3 39,5; SiO_2 46,54; H_2O 13,96% по массе). Осн. св-ва К. – высокая огнеупорность, низкие пластичность и связующая способность.

Прир. К. ограниченно используют для произ-ва полукислого огнеупорного кирпича, строит. керамики, белого цемента; обычно его обогащают, удаляя вредные примеси (гидроксиды и сульфиды Fe и Ti), к-рые уменьшают белизну и огнеупорность. Обогащенный К. используют как сырье в произ-ве тонкой, электротехн. керамики; для получения ультрамарина, $Al_2(SO_4)_3$ и $AlCl_3$; в качестве наполнителя в произ-ве бумаги, резины, пластмасс; он входит в состав пестицидов и парфюм. изделий (под назв. «белая глина»).

Лит. Требования промышленности к качеству минерального сырья. Справочник для геологов, в. 54. Потапенко С. В., Вейхер А. А., Глины и каолин, М., 1962, Уоррелл У., Глины и керамическое сырье, пер. с англ., М., 1978, Ткачук Л. Г., Сонкин Л. С., Каолины Глуховецко-Турбовского района Украинского щита и перспективы их использования, К., 1981. *П. П. Смолин.*

КА́ПЕЛЬНЫЙ АНА́ЛИЗ, метод микрохим. анализа, в к-ром аналит. р-цию проводят с использованием капли р-ра. Применяют разл. р-ции, чаще всего протекающие с образо-

ванием окрашенных соед определяемого компонента с реагентом. Р-ции выполняют на фильтров бумаге (иногда предварительно пропитанной р-ром реагента и высушенной), фарфоровой или стеклянной пластинке, реже – в микропробирке или микротигле Пределы обнаружения в-в – 0,1–0,001 мкг в капле объемом 50 мм^3. Миним. пределы обнаружения достигаются при выполнении анализа на фильтров. бумаге. Благодаря различиям в адсорбируемости комплексов определяемых компонентов с реагентом, они образуют на бумаге концентрич. окружности и м. б обнаружены при совместном присутствии по характерно окрашенным кольцам. Для оценки концентрации компонента проводят визуальное колориметрирование капель на пластинке, пятен или колец на фильтров. бумаге. Метод применяют для быстрой идентификации и полуколичеств. контроля разл. в-в, в частности в экспресс-анализе минералов.

Лит Тананаев Н А, Капельный метод, 6 изд, М Л, 1954, Файгль Ф, Ангер В, Капельный анализ неорганических веществ, пер с англ, т 1 2, М, 1976

Т М Малютина

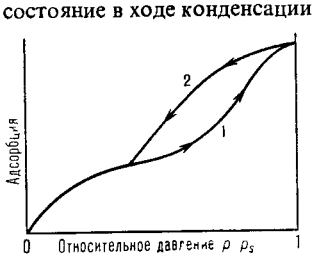
КАПИЛЛЯ́РНАЯ КОНДЕНСА́ЦИЯ, сжижение пара в капиллярах, щелях или порах в твердых телах. Происходит при условии *смачивания* жидкостью поверхности конденсации и вследствие пониженного давления насыщенного пара p над вогнутым мениском по сравнению с давлением насыщениого пара p_s над плоской поверхностью жидкости при той же т-ре T. Кол-во удерживаемой капиллярными силами жидкости зависит от радиуса кривизны r пов-сти раздела жидкость–пар согласно ур-нию Кельвина (см. *Капиллярные явления*):

$$p/p_s = \exp(2\sigma\bar{V}/rRT),$$

где σ – поверхностное (межфазное) натяжение, $\bar{V}$ – молярный объем жидкости, R – газовая постоянная Предельное кол-во жидкости достигается при $p = p_s$, что отвечает плоской пов-стн раздела (заполнение всех пор жидкостью) или пов-сти катеноида.

К. к. предшествует адсорбция пара на пов-сти конденсации. К. к. начинается при таком значении равновесного кол-ва адсорбировавшегося в-ва, при к-ром образуется мениск жидкости с радиусом кривизны r_0 более 2–3 диаметров молекулы. Согласно ур-нию Кельвина, при этом $p/p_s \geqslant 0{,}2$–$0{,}3$ В узких порах на величину r_0 влияет наличие адсорбц. пленок, расхождение σ и $\bar{V}$ с табличными значениями, а также искажение формы мениска полем поверхностных сил. Для микропор ($r_0 \leqslant 1$ нм) ур-ние Кельвина неприменимо; поглощение пара микропорами аналогично р-рению газа конденсир. телами.

Сложность конфигурации порового пространства м. б. причиной капиллярного гистерезиса, проявляющегося в том, что кол-во удерживаемой жидкости зависит не только от значения p/p_s, но и от того, достигнуто ли данное состояние в ходе конденсации пара (кривая 1 на рис) или же



Изотерма адсорбции в капиллярах и петля капиллярного гистерезиса 1 и 2 кривые конденсации пара и испарения жидкости соответственно

в ходе испарения жидкости (кривая 2) Одно из этих состояний, а именно отвечающее большему массосодержанию (кривая 2), является метастабильным Капиллярный гистерезис наблюдается обычно, если поры имеют форму бутылок или четок вследствие блокировки узкими перешейками жидкости, содержащейся в расширенной части пор, а также в случае цилиндрич пор, если образование конденсата происходит в результате утолщения и послед смыкания адсорбц пленок. Опорожнение таких пор начинается при более низком давлении пара, чем заполнение.

Для расчета изотерм К. к. используют модельные системы – ансамбли цилиндрич. или щелевых пор разл. размеров, решеточные системы, а также упаковки из частиц правильной формы. Обычно ур-ния К. к. используют для решения обратной задачи: определения размеров пор и их распределения по размерам на основании изотерм опорожнения пор, с привлечением модельных представлений о геометрии порового пространства.

К. к. может наблюдаться не только в системах жидкость – пар, но и в заполняющих пористое тело бинарных жидких смесях вблизи критич. точек смешения, а также в промерзающих пористых телах при наличии прослоек незамерзающей воды на внутр. пов-сти пор. К. к. используют для улавливания паров пористыми сорбентами. Большую роль К. к. играет также в процессах сушки, удерживания влаги почвами, строит. и др. пористыми материалами. При $p/p_s < 1$ отрицат. капиллярное давление может удерживать вместе смачиваемые жидкостью частицы, обеспечивая прочность таких структур. В случае несвязных пористых тел возможна их объемная деформация под действием капиллярных сил – т. наз. капиллярная контракция. Так, рост капиллярного давления является причиной значит. усадки таких пористых тел при высушивании. К. к. может быть причиной прилипания частиц пыли к твердым пов-стям, разрушения пористых тел при замораживании сконденсир. жидкости в порах. Для уменьшения эффекта К. к. используют лиофобизацию пов-сти пористых тел.

Лит Адамсон А, Физическая химия поверхностей, пер с англ, М, 1979, Современная теория капиллярности, Л, 1980, Хейфец Л И, Неймарк А В, Многофазные процессы в пористых средах, М, 1982, Дерягин Б В, Чураев Н В, Муллер В М, Поверхностные силы, М, 1985

Н В Чураев

КАПИЛЛЯ́РНАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ, вариант хроматографии, в к-ром для разделения используют капиллярные колонки (с внутр. диаметром 0,1–1,0 мм). Сорбент (насадка) в таких колонках расположен только на внутр. стенках, а центр. часть по сечению остается незаполненной. Такие колонки наз. полыми или открытыми. Иногда к К. х. относят разделение на капиллярных насадочных колонках, внутр. объем к-рых заполнен сорбентом.

Главные особенности К. х. заключаются в увеличении скорости массообмена хроматографируемых соед. между подвижной и неподвижной фазами и в относительно низком сопротивлении потоку подвижной фазы на единицу длины колонки. По сравнению с др. видами хроматографии К. х. позволяет увеличить удельную и общую эффективность разделения; увеличить скорость изменения т-ры при ее программировании; повысить экспрессность аналит. определения; упростить сочетания газовой хроматографии с масс-спектрометрией; снизить т-ру хроматограф. колонки и анализировать термически нестойкие (при повыш. т-рах) соед.; уменьшить расход подвижной фазы, что позволяет применять дорогостоящие жидкости и газы.

Сорбентом в полых колонках служит пленка неподвижной жидкой фазы (НЖФ), слой сорбента (графитир. сажа, силикагель и т. д.) или слой твердого носителя (напр, диатомита), на пов-сть к-рого нанесена пленка НЖФ. Широко используются иммобилизованные НЖФ (напр., т. наз. привитые и сшитые). Колонки с тонким слоем НЖФ наз. классическими.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую, жидкостную и флюидную К. х.

Газовая К. х. Эффективность колонок описывается ур-нием Голея с учетом влияния сжимаемости подвижной фазы:

$$H = \frac{2D_g}{u_0 \cdot f} + \frac{1 + 6k + 11k^2}{24(1+k)^2}\,\frac{r^2 \cdot u_0 \cdot f}{D_g} + \frac{2k \cdot d_f^2 u_0 f_1}{3(1+k)^2 \cdot D_l},$$

где H – высота, эквивалентная теоретич. тарелке, D_g – коэф. диффузии хроматографируемого в-ва в газовой фазе при давлении на выходе из колонки, u_0 – линейная скорость газа-носителя на выходе из колонки, $u_0 = L/t_M \cdot f_1$, где L – длина колонки, t_M – время удерживания несорбирующегося в-ва, $f = f_1/f_2$, где $f_1 = 3/2(P_{i.0}^2 - 1)/(P_{i.0}^3 - 1)$ – фактор

градиента давления при усреднении по длине колонки, $f_2 = 4/3(P_{i,0}^3 - 1)/(P_{i,0}^4 - 1)$ – фактор градиента давления при усреднении по времени пребывания газа в колонке: $P_{i,0} = P_i/P_0$, где P_i – давление на входе, P_0 – давление на выходе, k – коэф. емкости колонки, r – внутр. радиус, d_l – эффективная толщина пленки НЖФ, D_l – коэф. диффузии хроматографируемого в-ва в НЖФ. Первый член ур-ния отражает размывание хроматографич. зоны, обусловленное продольной диффузией в-ва в газе-носителе, второй – размывание, обусловленное параболич. изменением скоростей по сечению полой колонки и конечной скоростью массопередачи в газовой фазе, третий – размывание, обусловленное конечной скоростью массопередачи в НЖФ.

Для характеристики удерживания хроматографируемых соед. с целью их идентификации в К. х. используют относит. величины: индекс Ковача I (логарифмич. индекс удерживания), линейный индекс удерживания IL и относит. удерживание r:

$$I = 100z + 100\frac{\lg t'_R - \lg t'_{Rz}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{Rz}}$$

$$IL = 100z + 100\frac{t'_R - t'_{Rz}}{t'_{R(z+1)} - t'_{Rz}}$$

$$r = \frac{t'_R}{t'_{Rst}},$$

где t'_R, t'_{Rz}, $t'_{R(z+1)}$, t'_{Rst} – соотв. приведенные времена удерживания хроматографируемого в-ва, нормального парафина с числом углеродных атомов z, нормального парафина с числом углеродных атомов $(z+1)$ и в-ва сравнения.

В К. х. удерживание определяется не только сорбцией в-в в НЖФ, но и сорбцией на пов-стях раздела газ – НЖФ и НЖФ – стенка колонки (или твердый носитель). Напр., r для определения констант распределения летучих соед. в системе газ – НЖФ описывается ур-нием:

$$r = t'_R/t'_{Rst} = r^0 + a(1/k_{cr}),$$

где $r^0 = K/K_{st}$ – величина инвариантного относит. удерживания, K и K_{st} – коэф. распределения НЖФ – газ, для исследуемого соед. и для в-ва сравнения, k_{cr} – коэф. емкости соед., используемого как стандарт для характеристики колонок с разл. содержанием НЖФ.

Низкое сопротивление потоку газа-носителя в полых колонках позволяет на стандартном хроматографич. оборудовании после модификации устройства для ввода пробы и детектора использовать классич. капиллярные колонки большой длины (50–300 м), высокой удельной (2000–4000 теоретич. тарелок/м) и общей эффективности (100–300 тыс. теоретич. тарелок).

Наиб. широко в К. х. используют кварцевые и стеклянные колонки (в частности, для анализа полярных и неустойчивых соед.); применяют также колонки из нержавеющей стали, латуни, никеля, полимеров и др. материалов. В циркуляц. газовой хроматографии на стеклянных капиллярных колонках реализуют разделения, эквивалентные по эффективности 15 млн. теоретич. тарелок и выше.

Малое кол-во пробы в К. х. (до 10^{-4}–10^{-8} г) существенно осложняет ее ввод. Различают 3 главных способа дозирования: с делением потока, без деления и прямое дозирование. В последнем способе жидкая проба вводится в колонку без предварит. испарения. Пробу в избытке легколетучего р-рителя дозируют в колонку, т-ра к-рой ниже т-ры кипения р-рителя; при этом происходит резкое увеличение емкости фазы в начале колонки и концентрирование «тяжелых» (по отношению к р-рителю) примесей.

Детектирование в-в в К. х. осуществляется с помощью высокочувствит. детекторов: пламенно-ионизационного (спец. конструкции или с применением вспомогат. газа), электронозахватного, натрийтермоионного, фотоионизационного и др. Для регистрации разделения ряда в-в, напр. неорг. газов, используют микрокатарометр спец. конструкции.

К. х. применяется для разделения сложных многокомпонентных смесей, особенно широко для разделения углеводородов, спиртов, фенолов и т. д., липидов, стероидов, пестицидов и др., летучих соед. с близкими св-вами, в т. ч. геом. и оптич. изомеров, изотопов, напр. D_2, H_2 и DH, $^{16}O_2$ и $^{18}O_2$, изотопнозамещенных молекул орг. в-в, напр. C_6H_6 и C_6D_6. Использование полых капиллярных колонок с внутр. диаметром 0,3–1,0 мм с толстой пленкой НЖФ в комбинации с простейшей системой ввода пробы без деления потока перспективно в качеств. и количеств. анализе, в анализе легко- и среднесорбируемых соед., а также в анализе следов, рутинном анализе и в пром. хроматографии на потоке.

Капиллярные насадочные колонки обладают нек-рыми преимуществами перед полыми колонками: более высокой удельной эффективностью (10–30 тыс. теоретич. тарелок/м); простотой реализации газо-адсорбц. варианта хроматографии; возможностью эффективного разделения и экспрессного аналит. определения легко- и среднесорбируемых соед. (включая неорг. газы); возможностью использования в термостате колонок малого объема (миниатюризация газохроматограф. аппаратуры). Осн. препятствие для широкого применения таких колонок в существующих приборах для газовой хроматографии – значит. сопротивление потоку газа-носителя.

Жидкостная К. х. При работе с несжимаемой подвижной фазой зависимость приведениой высоты h, эквивалентной теоретич. тарелке, от приведенной скорости ν для полых капиллярных колонок выражается ур-нием:

$$h = \frac{2}{\nu} + \frac{2k}{3(1+k)^2}\cdot\left(\frac{d_s}{d_c}\right)^2\cdot\frac{D_m}{D_s}\cdot\nu + \frac{11k^2+6k+1}{96(1+k)^2}\cdot\nu,$$

где $h = H/d_c$, $\nu = ud_c/D_m$, d_c – внутр. диаметр колонки, D_m – коэф. диффузии хроматографируемого в-ва в подвижной (жидкой) фазе, u – линейная скорость подвижной фазы, d_s – толщина слоя неподвижной фазы, D_s – коэф. диффузии хроматографируемого в-ва в неподвижной фазе, k – коэф. емкости колонки.

Для ввода пробы используют метод остановки потока, введение пробы непосредственно в колонку и с помощью микрокрана. Для детектирования используют спектральные (в УФ и ИК областях), масс-спектральные, пламенно-ионизационные и электрохим. детекторы. Объем кюветы или ячейки детектора должен соответствовать объему колонки (в К. х. – несколько нл).

В К. х. на насадочных колонках реализованы осн. варианты жидкостной хроматографии: прямо-фазный, обращенно-фазный, ионный, эксклюзионный. Она успешно используется для определения полицеклич. ароматич. углеводородов, аминов, нуклеозидов, фенолов, полимеров дейтерированных и прир. соед., лек. ср-в и т. д. Однако жидкостная К. х., в отличие от газовой, еще не нашла широкого применения.

Флюидиая К. х. основана на использовании в качестве подвижной фазы CO_2, N_2O и др. газов, сжатых до сверхкритич. состояния (флюиды), и полых капиллярных колонок с внутр. диаметром 25–100 мкм. Растворяющая способность флюида сопоставима с растворяющей способностью подвижной фазы в жидкостной хроматографии, а значение коэф. диффузии растворенных во флюиде в-в на 2–3 порядка выше, чем в жидкостной хроматографии. Это св-во флюида в сочетании с относительно низкой его вязкостью позволяет увеличить эффективность разделения. При разделении многокомпонентных смесей в-в коэф. распределения и время элюирования регулируют программированием плотности флюида. Для детектирования применяют универсальный к орг. в-вам пламенно-ионизац. детектор, оптич. спектральный детектор или масс-спектрометр.

Сверхкритич. флюидная хроматография расширяет границы применения К. х. в области анализа смесей труднолетучих и термолабильных соед., особенно соед. прир.

происхождения (тяжелые фракции нефти, лек. ср-ва, смеси олигомеров и др.) с мол. м. до 3000.

Создатель газовой К. х. и теоретич. основ метода – М. Голей. В газовой и жидкостной хроматографии полые капиллярные колонки предложены соотв. М. Голеем в 1957 и Г. Нота, Дж. Марино, В. Буопокоре, А. Баллио в 1970.

Лит. Рудейко Б. А., Капиллярная хроматография, М., 1978; Березкин В. Г [и др.], «Успехи химии», 1978, т 47, в 10, с 1875 1903; Дженнингс В., Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках, пер с англ., М., 1980; Березкин В Г., Золоторев П П., «Успехи химии», 1984, т 53, в. 11, с. 1891 1924; Тесаржик К., Комарек К., Капиллярные колонки в газовой хроматографии, пер с чеш., М., 1987; Microcolumn separations, ed. by M. Novotny and Daido Ishii, Amst., 1985. *В. Г Березкин.*

КАПИЛЛЯ́РНЫЕ ЯВЛЕ́НИЯ, поверхностные явления на границе жидкости с др. средой, связанные с искривлением ее пов-сти. Искривление пов-сти жидкости на границе с газовой фазой происходит в результате действия поверхностного натяжения жидкости, к-рое стремится сократить пов-сть раздела и придать ограниченному объему жидкости форму шара. Поскольку шар обладает миним. пов-стью при данном объеме, такая форма отвечает минимуму поверхностной энергии жидкости, т.е. ее устойчивому равновесному состоянию. В случае достаточно больших масс жидкости действие поверхностного натяжения компенсируется силой тяжести, поэтому маловязкая жидкость быстро принимает форму сосуда, в к-рый она налита, а ее своб. пов-сть представляется практически плоской. В отсутствие силы тяжести или в случае очень малых масс жидкость всегда принимает сферич. форму (капля), кривизна пов-сти к-рой определяет мн. св-ва в-ва. Поэтому К. я. ярко выражены и играют существ. роль в условиях невесомости, при дроблении жидкости в газовой среде (или распылении газа в жидкости) и образовании систем, состоящих из мн. капель или пузырьков (*эмульсий, аэрозолей, пен*), при *зарождении новой фазы* капель жидкости при конденсации паров, пузырьков пара при вскипании, зародышей кристаллизации.

При контакте жидкости с конденсир. телами (др. жидкостью или твердым телом) искривление пов-сти раздела происходит в результате действия межфазного натяжения. В случае *смачивания*, напр. при соприкосновении жидкости с твердой стенкой сосуда, силы притяжения, действующие между молекулами твердого тела и жидкости, заставляют ее подниматься по стенке сосуда, вследствие чего примыкающий к стенке участок пов-сти жидкости принимает вогнутую форму. В узких каналах, напр. цилиндрич. капиллярах, образуется вогнутый мениск – полностью искривленная пов-сть жидкости (рис. 1).

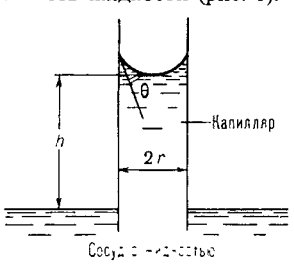


Рис 1 Капиллярное поднятие на высоту h жидкости, смачивающей стенки капилляра радиуса r; θ краевой угол смачивания.

Капиллярное давление. Т. к. силы поверхностного (межфазного) натяжения направлены по касательной к пов-сти жидкости, искривление последней ведет к появлению составляющей, направленной внутрь объема жидкости. В результате возникает капиллярное давление, величина к-рого Δp связана со средним радиусом кривизны пов-сти r_0 ур-нием Лапласа:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = 2\sigma_{12}/r_0, \qquad (1)$$

где p_1 и p_2 – давления в жидкости 1 и соседней фазе 2 (газе или жидкости), σ_{12} – поверхностное (межфазное) натяжение. Если пов-сть жидкости вогнута ($r_0<0$), давление в ней оказывается пониженным по сравнению с давлением в соседней фазе $p_1 < p_2$ и $\Delta p < 0$. Для выпуклых пов-стей ($r_0 > 0$) знак Δp изменяется на обратный. Отрицат. капиллярное давление, возникающее в случае смачивания жидкостью стенок капилляра, приводит к тому, что жидкость будет всасываться в капилляр до тех пор, пока вес столба жидкости высотой h не уравновесит перепад давления Δp. В состоянии равновесия высота капиллярного поднятия определяется ф-лой Жюрена:

$$-\Delta p = (\rho_1 - \rho_2)gh = \frac{2\sigma_{12}\cos\theta}{r}, \qquad (2)$$

где ρ_1 и ρ_2 – плотности жидкости 1 и среды 2, g – ускорение силы тяжести, r – радиус капилляра, θ – краевой угол смачивания. Для несмачивающих стенки капилляра жидкостей $\cos\theta<0$, что приводит к опусканию жидкости в капилляре ниже уровня плоской пов-сти ($h<0$).

Из выражения (2) следует определение капиллярной постоянной жидкости $a = [2\sigma_{12}/(\rho_1 - \rho_2)g]^{1/2}$. Она имеет размерность длины и характеризует линейный размер $Z \leqslant a$, при к-ром становятся существенными К. я. Так, для воды при 20 °С $a = 0{,}38$ см. При слабой гравитации ($g \to 0$) значение a возрастает. На участке контакта частиц капиллярная конденсация приводит к стягиванию частиц под действием пониж. давления $\Delta p < 0$.

Уравнение Кельвина. Искривление пов-сти жидкости приводит к изменению над ней равновесного давления пара p по сравнению с давлением насыщ. пара p_s над плоской пов-стью при той же т-ре T. Эти изменения описываются ур-нием Кельвина:

$$p/p_s = \exp(2\sigma_{12}\bar{V}/r_0 RT), \qquad (3)$$

где $\bar{V}$ – молярный объем жидкости, R – газовая постоянная. Понижение или повышение давления пара зависит от знака кривизны пов-сти: над выпуклыми пов-стями ($r_0 > 0$) $p > p_s$; над вогнутыми ($r_0<0$) $p<p_s$. Так, над каплями давление пара повышено; в пузырьках, наоборот, понижено.

На основании ур-ния Кельвина рассчитывают заполнение капилляров или пористых тел при *капиллярной конденсации*. Т. к. значения p различны для частиц разных размеров или для участков пов-сти, имеющей впадины и выступы, ур-ние (3) определяет и направление переноса в-ва в процессе перехода системы к состоянию равновесия. Это приводит, в частности, к тому, что относительно крупные капли или частицы растут за счет испарения (растворения) более мелких, а неровности пов-сти некристаллич. тела сглаживаются за счет растворения выступов и залечивания впадин. Заметные различия давления пара и р-римости имеют место лишь при достаточно малых r_0 (для воды, напр., при $r_0 \leqslant 0{,}1$ мкм). Поэтому ур-ние Кельвина часто используется для характеристики состояния коллоидных систем и пористых тел и процессов в них.

Рис. 2. Перемещение жидкости на длину l в капилляре радиуса r; θ краевой угол.

Капиллирная пропитка. Понижение давления под вогнутыми менисками – одна из причин капиллярного перемещения жидкости в сторону менисков с меньшим радиусом кривизны. Частным случаем этого является пропитка пористых тел – самопроизвольное всасывание жидкостей в лиофильные поры и капилляры (рис. 2). Скорость v перемещения мениска в горизонтально расположенном капилляре (или в очень тонком вертикальном капилляре, когда влияние силы тяжести мало) определяется ур-нием Пуазёйля:

$$v = -\frac{r^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{l}, \qquad (4)$$

где l – длина участка впитавшейся жидкости, η – ее вязкость, Δp – перепад давления на участке l, равный капиллярному

давлению мениска: $\Delta p = -2\sigma_{12}\cos\theta/r$. Если краевой угол θ не зависит от скорости v, можно рассчитать кол-во впитавшейся жидкости за время t из соотношения:

$$l(t) = (rt\sigma_{12}\cos\theta/2\eta)^{1/2}. \quad (5)$$

Если θ есть ф-ция v, то l и v связаны более сложными зависимостями.

Ур-ния (4) и (5) используют для расчетов скорости пропитки при обработке древесины антисептиками, крашении тканей, нанесении катализаторов на пористые носители, выщелачивании и диффузионном извлечении ценных компонентов горных пород и др. Для ускорения пропитки часто используют ПАВ, улучшающие смачивание за счет уменьшения краевого угла θ. Один из вариантов капиллярной пропитки – вытеснение из пористой среды одной жидкости другой, не смешивающейся с первой и лучше смачивающей пов-сть пор. На этом основаны, напр., методы извлечения остаточной нефти из пластов водными р-рами ПАВ, методы ртутной порометрии. Капиллярное впитывание в поры р-ров и вытеснение из пор несмешивающихся жидкостей, сопровождающиеся адсорбцией и диффузией компонентов, рассматриваются *физико-химической гидродинамикой*.

Помимо описанных равновесных состояний жидкости и ее движения в порах и капиллярах, к К. я. относят также равновесные состояния очень малых объемов жидкости, в частности тонких слоев и пленок. Эти К. я. часто наз. К. я. II рода. Для них характерны, напр., зависимость поверхностного натяжения жидкости от радиуса капель и линейное натяжение.

К. я. впервые исследованы Леонардо да Винчи (1561), Б. Паскалем (17 в.) и Дж. Жюреном (18 в.) в опытах с капиллярными трубками. Теория К. я. развита в работах П. Лапласа (1806), Т. Юнга (1804), А. Ю. Давыдова (1851), Дж. У. Гиббса (1876), И. С. Громеки (1879, 1886). Начало развития теории К. я. II рода положено трудами Б. В. Дерягина и Л. М. Щербакова.

Лит. Адамсон А., Физическая химия поверхностей, пер с англ., М., 1979, Хейфец Л. И., Неймарк А. В., Многофазные процессы в пористых средах, М., 1982; Аксельруд Г. А., Альтшулер М. А., Введение в капиллярно-химическую технологию, М., 1983 *Н. В. Чураев*

КАПИЛЛЯРНЫЙ ОСМОС, см. *Электроповерхностные явления*.

КАПЛЕУЛАВЛИВАНИЕ, удаление из газовых потоков капель размером более 10 мкм (об удалении капель размером менее 10 мкм см. *Туманоулавливание*). Капли образуются при диспергировании жидкостей (см. *Распыливание*), разрушение газовых пузырьков при пропускании газов через слой жидкости (см. *Барботирование*) или при их прохождении через смоченную насадку в пылегазоулавливающих, выпарных, абсорбционных, ректификационных, теплообменных и др. аппаратах. К. осуществляется с целью предотвращения уноса жидкости (брызгоуноса) в элементах химико-технол. оборудования, защиты трубопроводов, аппаратов и тягодутьевых устройств (напр., вентиляторов) от коррозии, эрозии и обрастания, получения чистых продуктов, обеспечения *газов осушки*, повышения производительности и экономичности аппаратов.

Для К. используют как спец. аппараты – каплеуловители, так и мн. пылеулавливающие устройства (см. *Газов очистка, Пылеулавливание*). Необходимое условие эффективной работы каплеуловителей – предотвращение вторичного *диспергирования* и уноса уловленной жидкости, обеспечение непрерывного отвода жидкости из зоны сепарации.

В пром-сти применяют неск. типов каплеуловителей. Работа гравитационных аппаратов (осадит. емкостей, расширит. камер в верх. части скрубберов, напр. аппаратов Вентури, ловушек и т. п.) основана на осаждении капель преим. под действием сил тяжести. Их используют для сепарации капель размером более 500 мкм.

В инерционных каплеуловителях осаждение капель происходит под воздействием инерционных сил, возникающих при резком изменении направления газожидкостного потока, к-рый движется со скоростью 2–10 м/с. Наиб. распространены жалюзийные аппараты, состоящие из набора профилир. пластин (волнообразные, уголки и др.), установленных вертикально или наклонно по отношению к газожидкостному потоку и часто имеющих разрывы или карманы-ловушки для стока уловленной жидкости. На рис. 1 представлен т наз. круговой каплеуловитель, в к-ром

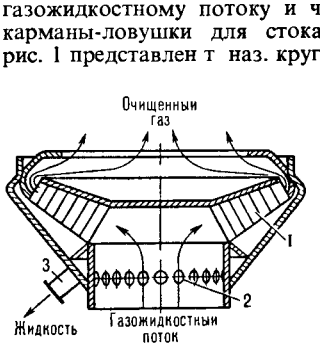


Рис 1 Круговой каплеуловитель 1 наклонные пластины, 2 отверстия 3 штуцер

скорость газожидкостного потока составляет 4–5 м/с. Жидкость, отделившаяся от очищаемого потока, выводится из аппарата через штуцер 3, а также через отверстия 2 в цилиндрич. стенке каплеуловителя. Канавки для отвода жидкости с пластин располагаются перпендикулярно направлению движения газожидкостного потока. Угол α наклона пластин может находиться в пределах от 0 до 45°.

Кроме жалюзийных аппаратов часто применяют: отражат. каплеуловители, к-рые содержат неск. рядов плотно размещенных уголков, труб, стержней разл. сечения, швеллеров и т. д.; слои из насадок (кольцевидных – Рашига, Палля, с перегородками, седловидных – Берля, «инталокс» и др.), дробленой породы (напр., кокса, кварца), стружки, крупноячеистой сетки и т. п., расположенных вертикально либо горизонтально к потоку.

Работа центробежных каплеуловителей основана на сепарации капель под действием центробежных сил, к-рые возникают в результате быстрого спирально-поступат. движения газожидкостного потока вдоль ограничивающей пов-сти аппарата. К ним относятся *циклоны*, напр. с разрывом в выхлопной трубе, циклонные сепараторы с лопастными или иными завихрителями, аппараты с верхним либо нижним отводом очищенного газа. Так, один из распространенных типов циклонных сепараторов (рис. 2) снабжен внутренним (1) и внешним (3) патрубками, завихрителем (2) и расширительным конусом (4). Проходя через завихритель, газожидкостный поток приобретает вращат. движение. Возникающая при этом центробежная сила отбрасывает капли жидкости к внутр. пов-сти патрубка (1). Образуется пленка жидкости, движущаяся винтообразно вверх. По достижении верх. торца патрубка (1) жидкость отбрасывается на внутр. пов-сть патрубка (3), теряет скорость, под действием силы тяжести опускается вниз и отводится через гидрозатвор. Освобожденный от капель жидкости газовый поток выходит через конус.

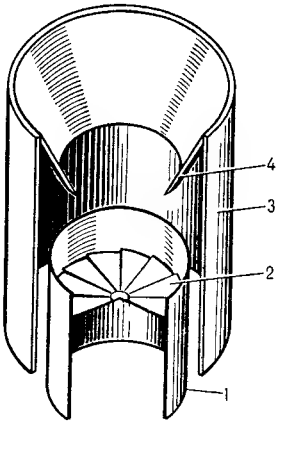


Рис 2 Циклонный сепаратор

Эффективность сепарации капель, к-рые крупнее 10 мкм, в инерционных и центробежных каплеуловителях составляет 80–99% при гидравлич. сопротивлении 0,05–1,5 кПа. Аппараты обоих типов часто устанавливают перед туманоуловителями с целью снижения нагрузки последних по жидкости, а также встраивают в др. аппараты, напр. абсорберы.

Лит Очистка промышленных газов от пыли, М., 1981, Справочник по пыле- и золоулавливанию, под ред А. А. Русанова, 2 изд., М., 1983. *Б. И. Мягков*

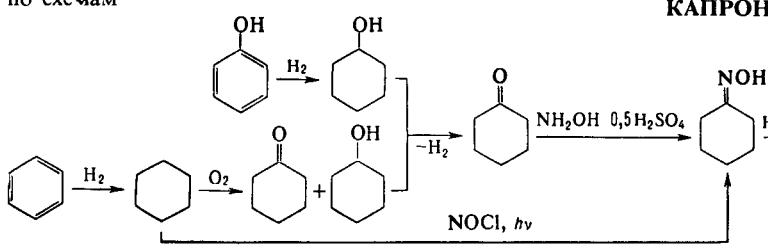
КАПРИ́ЛОВАЯ КИСЛОТА́, см *Карбоновые кислоты*

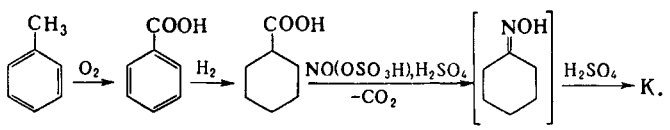
ε-КАПРОЛАКТА́М (гексагидро-2-азепинон, лактам ε-аминокапроновой к-ты, 2-оксогексаметиленимин), мол м 113,16, бесцв гигроскопич кристаллы, т пл 68,8 °С, т кип 262 5 °С, плотн при 70 °С 1,02 г/см^3, n_D^{70} 1,4790, $n_{D_6}^{20}$ (50%-ный водный р-р) 1,4795, $v_{крит}$ 339,5 10^{-6} м^3/моль, $t_{крит}$ 750 и 805,7 К, $p_{крит}$ 47,62 10^5 Па, температурный коэф объемного расширения 0,00104 $К^{-1}$ (80 90 °С), C_p^0 при 60 и 70 °С соотв 1,67 и 1,76 кДж/(кг К), $\Delta H^0_{обр}$ −269,63 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ − 3605,2 кДж/моль, S^0_{298} 1,49 Дж/(моль К) Ур-ния температурной зависимости давления пара для твердого (308–333 К) $\lg p$ (мм рт ст) = 13,06 4,73 $10^{-3}/T$, жидкого (353–413К) $\lg p$ (мм рт ст) = 6,78 2344/T, η 0,009 и 0,0047 Па с соотв при 78 и 100 °С, γ 33,4 10^{-3} Н/м (130 С), теплопроводность 0,2326 Вт/(м К), ε 74 (20 °С, 20%-ный водный р-р)

К хорошо раств в воде, орг р-рителях и в разб H_2SO_4, теплота растворения в воде 35,17 Дж/кг, в конц H_2SO_4 611,27 Дж/кг (298–305 К)

По хим св-вам К – типичный представитель *лактамов* При нагр с конц минер к-тами образует соли, в присут небольших кол-в воды, спиртов, аминов, карбоновых к-т при 250–260 С полимеризуется с образованием полиамидной смолы, из к-рой затем получают волокно капрон (см *Поли-ε-капроамид*)

В пром-сти К получают из бензола, фенола или толуола по схемам





В пром-сти наиб распространение получил метод синтеза К из бензола Технол схема включает гидрирование бензола в циклогексан в присут Pt/Al_2O_3 или никель-хромового катализатора при 250–350 и 130–220 °С, соответственно Жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанон осуществляют при 140–160 °С, 0,9–1,1 МПа в присут нафтената или стеарата Со Получающийся в результате окисления циклогексанол превращают в циклогексанон путем дегидрирования на цинк-хромовых (360–400 °С), цинк-железных (400 С) или медь-магниевых (260–300 °С) смешанных катализаторах Превращение в оксим проводят действием избытка водного р-ра сульфата гидроксиламина в присут щелочи или NH_3 при 0–100 °С Завершающая стадия синтеза К – обработка циклогексаноноксима олеумом или конц H_2SO_4 при 60–120 °С (перегруппировка Бекмана) Выход К в расчете на бензол 66–68%

При фотохим методе синтеза К из бензола циклогексан подвергают фотохим нитрозированию в оксим под действием NOCl при УФ облучении

Метод синтеза К из фенола включает гидрирование последнего в циклогексанол в газовой фазе над Pd/Al_2O_3 при 120–140 °С, 1–1,5 МПа дегидрирование полученного продукта в циклогексанон и дальнейшую обработку как в методе синтеза из бензола Выход 86–88%

Метод синтеза К из толуола включает окисление толуола при 165 °С в присут бензоата Со, гидрирование получающейся бензойной к-ты при 170 °С, 1,4 1,5 МПа в присут 5%-ной взвеси Pd на мелкодисперсном угле, нитрозирование циклогексанкарбоновой к-ты под действием нитрозилгидросульфата (нитрозилсерной к-ты) при 75 80 °С до К -сырца Нек-рые стадии этой схемы недостаточно селективны, что приводит к необходимости сложной очистки получаемого К Выход К 71% в расчете на исходный продукт

Полученный любым из перечисл методов К предварительно очищают с помощью ионообменных смол, NaClO и $KMnO_4$, а затем перегоняют Побочный продукт произ-ва $(NH_4)_2SO_4$ (2,5–5,2 т на 1 т К), к-рый используется в с х-ве в качестве минер удобрения

Известны также методы получения К из неароматич сырья (фурфурола, ацетилена, бутадиена, этиленоксида), к-рые не нашли пром применения Твердый К транспортируют в бумажных пятислойных мешках с полиэтиленовым вкладышем, жидкий – в специально оборудованных цистернах с обогревом в атмосфере азота (содержание кислорода в азоте не должно превышать 0,0005%)

Т всп 135 °С, т самовоспл 400 °С, ниж предел воспламенения 123 °С, $ЛД_{50}$ 450 мг/м^3 (мыши, вдыхание паров), ПДК 10 мг/м^3 Раздражает кожу

К применяют для получения поли-ε-капроамида Объем мирового произ-ва 2,7 млн т/год (1985), из них из бензола получают 83,6%, из фенола – 12%, из толуола 4,4% К

Лит Производство капролактама М 1977

П А Лупанов В Н Громогласова

КАПРО́Н, см *Полиамидные волокна*

КАПРОНОВАЯ КИСЛОТА (гексановая кислота), $CH_3(CH_2)_4COOH$, мол м 116,16, бесцв жидкость, т пл от − 3,3 до − 3,9 °С, т заст от − 4,2 до − 3,2 °С, т кип 205,35 °С, 113 °С/25 мм рт ст, d_4^{20} 0,9274, n_D^{20} 1,4170, C_p^0 259,04 кДж/(моль К) (50 °С), $\Delta H^0_{пл}$ 15,20 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 62,71 кДж/моль (135 °С), $\Delta H^0_{обр}$ − 584 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ − 3517,9 кДж/моль, η 3,52 мПа с (15 °С), γ 28,05 мН/м, K_a 1,4 10^{-5} В 100 г воды раств 0,968 (20 °С), 1,171 г (60 °С) К к, в 100 г К к раств 4,96 (12,3 °С), 10,74 г (46,3 °С) воды По хим св-вам – типичный представитель предельных алифатич *карбоновых кислот* Входит в состав глицеридов молочных жиров (до 7,2% от общей массы к-т), пальмоядрового (1 3,6%) и кокосового (0,2–0,8%) масел Образуется при маслянокислом брожении (в сивушном масле до 17–25%) Содержится в фракциях C_5–C_6 и C_6–C_9 синтетич *высших жирных кислот*, откуда и выделяется

СВОЙСТВА ЭФИРОВ КАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Эфир	Т кип °С	d_4^{20}	n_D^{15}
Метиловый	151 5	0 8840*	1 4057*
Этиловый	167	0 8712*	1 4070*
Пропиловый	187 5	0 8587	1 4140
Аллиловый	75 6**		1 4243
Бутиловый	207 7	0 8569	1 4188
Амиловый	226 2	0 8553	1 4228
Гексиловый	245 4	0 8541	1 4264
Гептиловый	260 0	0 8533	1 4294
Октиловый	275 2	0 8526	1 4326

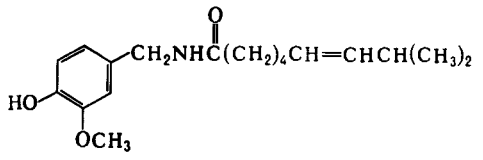
* При 20 °С ** При 15 мм рт ст

ректификацией Мн эфиры К к (см табл) обладают фруктовым запахом и применяются в качестве эссенций Т всп К к 116 °С, т самовоспл 120 °С, ПДК 5 мг/м^3

Д В Иоффе

КАПСАИЦИ́Н (ванилиламид 8-метил-6-ноненовой к-ты), мол м 305,15, алкалоид, содержащийся в разл видах стручкового перца Capsicum (напр, в плодах Capsicum Annum ок 0,03%) Бесцв кристаллич в-во со жгучим

вкусом; т. пл. 65 °С, т. кип. 210–220 °С/0,01 мм рт. ст.; почти не раств. в водных р-рах щелочей, легко раств. в орг. р-рителях. Химически стоек. В жестких условиях гидролизуется на ванилиламин и 8-метил-6-ноненовую к-ту. Раз-



дражает верх. дыхат. пути и кожу. Переносимая концентрация 0,004 мг/л при экспозиции 2 мин. Компонент спиртовой настойки и мед. пластыря, используемых как отвлекающее и обезболивающее ср-во, а также мази от отморожения.

В И Емельянов

КАПСУЛИ́РОВАНИЕ, заключение небольших кол-в в-в или материалов в оболочку с получением капсул, обладающих заданными св-вами. От др. видов упаковки К. отличается тем, что при применении оболочка капсулы обычно используется вместе с содержимым (ядром).

Оболочка защищает в-ва, находящиеся внутри капсул, от действия внеш. среды, обеспечивает точную дозировку в-в, маскирует их запах, вкус, цвет, снижает летучесть, токсичность, пожароопасность и т. п.

Различают полые (сферы), одно- и многоядерные капсулы, а также комбинированные, в к-рых в-во находится в оболочке в виде капсул меньшего размера. Содержание в-ва в капсулах составляет 70–99% по массе. Оболочка капсул м. б. сплошной или составной.

По размерам различают макро-, микро- и нанокапсулы. Первые имеют размеры 0,5–5,0 мм и обычно используются поодиночке; размеры микрокапсул колеблются от 1 до 1000 мкм, нанокапсул - от 50 до 200 нм. В качестве оболочки макро- и микрокапсул обычно используют прир. или синтетич. полимеры, неорг. материалы и др. (см. также *Микрокапсулирование*). Нанокапсула часто представляет собой макромолекулу полимера, образующую сферу, внутри к-рой закапсулировано низкомол. в-во.

При изготовлении макрокапсул обычно применяют разл. методы мех. формования оболочки с одновременным или послед. заполнением ее в-вом. Наиб. распространен капельный метод, при к-ром из концентрич. трубки одновременно выдавливают в-во, образующее оболочку, и определенную дозу капсулируемого в-ва. Технол. приемы получения микрокапсул основаны на процессе пленкообразования на границе раздела фаз, получение нанокапсул на превращ. макромолекул.

Капсулы м. б. закреплены на к.-л. пов-сти, сформированы в брикеты, таблетки, карандаши, а также введены в состав разл. композиций бумаги, полимерных материалов, волокон, паст, суспензий, аэрозолей и т. п.

Выделение содержимого из капсул осуществляется при разрушении оболочки разл. способами или вследствие диффузии в-в сквозь оболочку, что особенно характерно для микро- и нанокапсул.

Наиб. применение К. нашло при изготовлении лек. препаратов; материалом оболочки в этих случаях обычно служит желатин. Кроме того, К. используют при произ-ве удобрений, инсектицидов, лакокрасочных материалов, герметиков, моющих, отбеливающих и чистящих ср-в, р-рителей, пламягасителей, самокопирующей бумаги, ароматизирующих добавок к пищ. продуктам и парфюмерно-косметич. ср-вам.

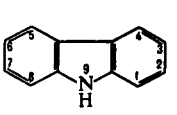
Лит. Литвинова Т. П., Грядуиова Г. П., Давигора И. В., в кн. Медицинские капсулы, М., 1974, Солодовник В. Д., Микрокапсулирование, М., 1980, Gutcho M., Capsule technology and microencapsulation, L., 1972

А Г Афанасьев

КАПТА́КС, см. 2-*Меркаптобензотиазол*

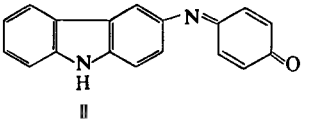
КАРБАЗО́Л (дибензопиррол, дифениленимин), ф-ла I, мол. м. 167,2; бесцв. кристаллы, т. пл. 247–248 °С, т. кип. 355 °С, 200 °С/147 мм рт. ст.; не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Р-римость в 100 мл этанола составляет 0,92 г (1,4 °С), эфира 3,1 г (30 °С), бензола 5,3 г (50 °С), ацетона 11,1 г (30 °С). С пикриновой к-той образует соед. с т. пл. 185–186 °С, с тринитробензолом – с т. пл. 166 °С.

К. – гетероароматич. соед., ароматичность к-рого обусловлена наличием 14 π-электронной системы с участием неподеленной пары электронов атома N. Слабая к-та (pK_a в воде 16,7, в ДМСО 19,6). Для К. характерны св-ва NH-кислот. Он образует соли с щелочными металлами, разлагает реактив Гриньяра до углеводорода и N-карбазолилмагнийгалогенида. N-Металлопроизводные К. легко алкилируются по атому N, с CO_2 образуют карбазол-9-карбоновую к-ту, при взаимод. с ацетиленом под давлением в присут. KOH и ZnO – N-винилкарбазол. Нитрозирование К. идет по атому N с образованием 9-нитрозокарбазола, к-рый под действием HCl при нагр. перегруппировывается в 3-нитрозопроизводное.



I

Для К. характерны р-ции электроф. замещения гл. обр. в положения 1 и 3. При нитровании К. нитрующей смесью образуется смесь разл. нитропроизводных, вплоть до 1,3,6,8-тетранитрокарбазола; в нитробензоле образуется только 3-нитрокарбазол. Галогенирование К. в присут. к-т Льюиса сопровождается образованием 3- и 3,6-галогенопроизводных, сульфирование с помощью H_2SO_4 – образованием 3-карбазолсульфокислоты или 1,3,6,7-карбазолтетрасульфокислоты. Ацилирование по Фриделю – Крафтсу приводит к 3,6-диацильному производному. При конденсации К. с *п*-нитрозофенолом образуется краситель – гидроновый синий (ф-ла II).

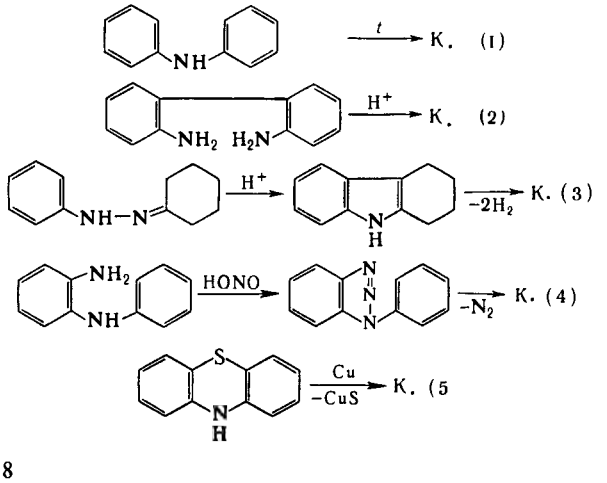


II

При окислении с помощью $KMnO_4$ К. превращ. в 9,9′-дикарбазолил, с помощью $Na_2Cr_2O_7$ в среде H_2SO_4 – в 3,3′-дикарбазолил. При восстановлении оловом в HCl превращ. в 1,2,3,4,4*a*,9*a*-гексагидрокарбазол, при каталитич. гидрировании в жестких условиях в смесь в-в с разл. степенью насыщенности вплоть до додекагидрокарбазола.

Осн. источник К. – антраценовое масло, выделяемое из кам.-уг. смолы. От антрацена К. отделяют в виде Na- или K-солей, нерастворимых в орг. р-рителях.

Синтетич. К. получают циклизацией дифениламина при пропускании через раскаленную трубку (р-ция 1), *о,о*′-диаминодифенила в кислой среде (2), фенилгидразона циклогексанона в присут. кислых катализаторов по р-ции Фишера с послед. дегидрированием получающегося 1,2,3,4-тетрагидрокарбазола (3); термич. разложением 1-фенил-1,2,3-бензотриазола (р-ция Гребе Ульмана), полученного диазотированием *о*-аминодифениламина (4); обессериванием фенотиазина под действием Cu (5):



Идентификацию К. проводят обычно по т-ре плавления пикрата или производного с тринитробензолом. Применяется К. в произ-ве красителей; его нек-рые нитро- и хлорпроизводные инсектициды; N-винилкарбазол мономер в произ-ве термопластиков.

К. – промежут. продукт при синтезе N-винил и поли-N-винилкарбазолов.

Лит.. Гетероциклические соединения, под ред. Р Эльдерфилда, пер. с англ., г 3, М., 1954, с. 231 69; Иванский В И., Химия гетероциклических соединений, М., 1978, с. 110 11 *М А Юровская.*

КАРБАМИ́Д, то же, что *мочевина*.

КАРБАМИ́ДНЫЕ СМО́ЛЫ, см. *Мочевино-формальдегидные смолы*.

КАРБАМИ́ДО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНОЕ УДОБРЕ́НИЕ (КФУ, карбамидформ, мочевино-формальдегидное удобрение, уреаформ), азотное удобрение пролонгированного (длительного) действия с пониж. скоростью растворения в воде. КФУ получают конденсацией карбамида (мочевины) с формальдегидом (молярное соотношение от 1,3 : 1 до 2,5 : 1) при т-ре 30–100 °С. Готовый продукт содержит 38–40% общего азота, в т. ч. 25–80% водорастворимого и до 5% влаги; т. разл. 110 °С, т. пл. 218–230 °С (с разл.). Доступность КФУ растениям характеризуется т. наз. индексом усвояемости (45–60%), к-рый соответствует кол-ву (в %) находящегося в водонерастворимой форме азота, превращающегося в нитратную форму (нитрифицирующегося) в почве.

Применение КФУ эффективно под с.-х. культуры с длит. вегетационным периодом. При использовании в больших дозах действует в продолжение неск. лет примерно так же, как и легкорастворимые азотные удобрения при их многократном внесении в почву. КФУ, выпускаемое в виде порошка или гранул, малогигроскопично, не слеживается при хранении и хорошо рассеивается; перспективно для использования в качестве индивидуального продукта либо компонента комплексных удобрений в районах избыточного увлажнения и орошаемого земледелия при возделывании хлопчатника, льна, табака, овощных, бахчевых, садовых и др. культур.

Лит. Справочная книга по химизации сельского хозяйства, под ред. В. М. Борисова, 2 изд., М., 1980, с. 72 73; Леонова Т М., «Хим. пром-сть за рубежом», 1982, № 4, с. 24–43. *А Н Сарбаев, Н Н Доломанова.*

КАРБАМИ́ДО-ФОРМАЛЬДЕГИ́ДНЫЕ ПЕНОПЛА́СТЫ (МФП, БТП, изошаум, базапор, термалон, фриполимер, аеролит, инсульспрей и др.), заливочные теплоизоляционные материалы на основе *мочевино-формальдегидных смол*. Последние для этих целей получают при молярном соотношении мочевина (карбамид): формальдегид, равном 1 : (1,3-1.7); сухой остаток смолы 67 ± 2% по массе, η 0,18-0,70 Па·с (20 °С). Технология получения жидкой пены включает след. стадии: приготовление агента вспенивания-отверждения (водный р-р, содержащий 2–4% по массе ПАВ, напр. триэтаноламиновые соли лаурилсульфата или др. алкилсульфатов, 2–4% катализатора ортофосфорной, соляной, щавелевой к-т или нефтяных сульфокислот); вспенивание его сжатым воздухом в проточном пеногенераторе; смешение потока пены агента вспенивания-отверждения с мочевино-формальд. смолой, к-рую часто разбавляют водой до содержания сухого остатка 30–45% по массе. Иногда смолу предварительно вспенивают воздухом на установке и затем смешивают оба потока пены. Полученная пена отверждается на воздухе, теряя текучесть за неск. мин, и медленно высыхает Разнообразные установки непрерывно-импульсного действия для произ-ва К.-ф. п. различаются по производительности пенообразования от неск. единиц до неск. сотен м^3/ч.

К.-ф. п. имеют плотн. в воздушно-сухом состоянии 5–40 кг/м^3 (чаще 8 30 кг м^3), теплопроводность 0,03 0,04 Вт/(м·К), обладают низкой мех. прочностью, хрупкостью, но сохраняют форму и размеры без нагрузки при т-рах до 100 °С; характеризуются самозатуханием

Применяют К.-ф. п. гл. обр. в стр-ве: жидкой пеной заполняют полые стены из кирпича или др. материалов при постройке и ремонте зданий, полые строит. панели с наружными слоями из древесины или асбоцемента. Жидкую, высыхающую на воздухе К.-ф. п. используют также для укрытия от промерзания овощей в буртах, для закрепления песчаных почв, откосов и отвалов, как ср-во защиты растений от мороза и испарения влаги, иногда для защиты почвы от промерзания.

К.-ф. п. производят в СССР и за рубежом; в 80-х гг. 20 в. объем их потребления в странах Зап. Европы составил 20–25 тыс. т/год (до 2 млн. м^3), в США – 20–28 тыс. т/год.

Лит.. Берлин А.А., Шутов Ф.А., Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров, М., 1978, с. 256–91; Baumann H., «Kunststoffe», 1984, Bd 74, H. 3, S. 151–52; Альперин В.Д., Бородкина Н.И., Болдина Л.А., Карбамидоформальдегидные пенопласты. Современные проблемы химии и химической промышленности, М., НИИТЭХИМ, 1984, в. 14 (169).

В. Д. Валгин.

КАРБАМИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ (моноамид угольной к-ты) NH_2COOH, в своб. виде не существует, известны производные К. к.: эфиры (*уретаны*), амид (*мочевина*), нитрил (*цианамид*), гидразид (семикарбазид), соли (карбаматы), галогенангидриды (карбамоилгалогениды) и т. п. Нек-рые производные N-замещенных К. к. – пестициды, ускорители вулканизации.

Соли К. к. (карбаматы) малостабильны. При действии воды гидролизуются, образуя NH_3 и соответствующие карбонаты. При нагр. в отсутствие воды карбаматы щелочных металлов превращаются в цианаты, а карбаматы щел.-зем. металлов – в цианамиды. Наиб. доступный карбамат – аммониевая соль К. к. NH_2COONH_4, т. возг. 60 °С (с разл.); гигроскопич. кристаллы, хорошо раств. в воде, водном NH_3, плохо – в этаноле; получают взаимод. CO_2 и NH_3; промежут. продукт (без выделения) в произ-ве мочевины, в к-рую превращ. при нагр. под давлением; содержится в товарном карбонате аммония; применяется для получения др. карбаматов.

Хлорангидрид К. к. (карбамоилхлорид) NH_2COCl бесцв. резкопахнущая жидкость, т. кип. 61–62 °С (с разл.); разлагается на циануровую к-ту и HCl уже при стоянии, легче – при нагр. получают действием фосгена на NH_4Cl или аммиак при повыш. т-ре, напр.:

$$NH_4Cl + COCl_2 \rightarrow NH_2COCl + 2HCl$$

Применяется для карбамоилирования – введения группы $CONH_2$ в орг. соед., напр. в условиях р-ции Фриделя Крафтса. Со спиртами образует уретаны, с аммиаком, аминами и амидами – мочевину или ее производные.

Лит. Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Bd 9, Weinheim, 1975, S. 115.

Е. М. Рохлин.

КАРБАНИО́НЫ, орг. анионы с четным числом электронов, отрицат. заряд в к-рых (по крайней мере, формально) сосредоточен на атоме углерода. Примеры К. $CH_2{=}CH{-}\overline{C}H_2$, $PhCH_2^-$, $^-CH(COOC_2H_5)_2$. Карбанионный центр в отсутствие сопряженных с ним заместителей имеет пирамидальную конфигурацию, претерпевающую быструю инверсию; при наличии π-сопряженных заместителей плоскую конфигурацию. Обычно К. образуют ионнопостроенные соед., напр. $Ph_3C^-Na^+$. Генерируют К. отрывом протона от орг. соед. RH (т. наз. CH-*кислоты*) под действием сильных оснований:

$$RH + B \overset{K_p}{\rightleftarrows} R^- + BH^+,$$ где K_p константа равновесия, B

основание. При отрыве двух, трех или большего числа протонов образуются соотв. ди-, три- или полианионы. К. могут также образовываться в качестве промежут продуктов при электроф. замещении. Стабильность К. и, следовательно, легкость их получения растет при наличии в RH электроноакцепторных групп (вследствие делокализации заряда по системе сопряженных или кратных связей), а также в р-ре из-за сольватации. Количеств. характеристикой стабильности К. (или кислотности CH-кислоты) обычно служит константа равновесия K_p или параметр $pK_a = -\lg K_p$. Значения pK_a определены для мн. орг соед. в протонодонорных (вода и водно-спиртовые смеси) и в апротонных (ТГФ, 1,2-диметоксиэтан, циклогексиламин, ДМСО и др.) р-рителях, а также в газовой фазе методом ионного циклотронного резонанса. Концентрация своб. К в

р-ре обычно мала Они существуют в осн в виде контактных и сольватно-разделенных *ионных пар*

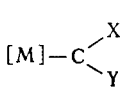
Относит содержание ионных частиц разл типа зависит от строения К, размера катиона, природы среды и т-ры Все эти частицы имеют, как правило, разл спектральные характеристики и отличаются по реакц способности Напр, нуклеоф замещение и присоединение с участием своб К происходит в $10–10^4$ раз быстрее, чем с участием ионных пар

К, особенно образующиеся из СН-кислот с $pK_a > 10$, химически очень активны Они подвергаются внутримол превращ, приводящим к более устойчивым структурам В К аллильного и пропаргильного типов обычно происходит миграция кратных связей К в перегруппировках Стивенса и бензильной, р-циях Соммле, Виттига претерпевают 1,2-миграцию, перегруппировка Фаворского протекает со стадией 1,3-элиминирования Наиб важны в орг синтезе р-ции К, приводящие к образованию связей С—С нуклеоф замещение (напр, р-ция Вюрца) и присоединение по карбонильной группе (напр, конденсации Клайзена, альдольная, р-ции Манниха, Кневенагеля, Перкина) и по активир двойной связи (напр, присоединение по Михаэлю и анионная полимеризация) Широкое распространение получили синтезы на основе К, проводимые в условиях межфазного катализа

Лит Крам Д Основы химии карбанионов пер с англ М 1967 Реутов О А Белецкая И П Бутин К П СН Кислоты М 1980 Ионы и ионные пары в органических реакциях пер с англ М 1975 Соловьянов А А Белецкая И П «Успехи химии» 1978 т 47 в 5 с 819 46 Общая органическая химия пер с англ т 1 М 1981 с 545 68

А А Соловьянов

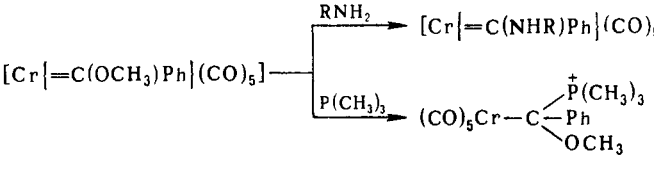
КАРБЕ́НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТАЛЛОВ, содержат в качестве лиганда карбен :CXY Наиб изучены моноядерные комплексы (К) ф-лы I, где X, Y NR_2, SR, OR, Hal, Ar, Alk, H и др, [M] металл в низкой степени окисления с лигандным окружением, в состав к-рого входит, как правило, CO Известны К, содержащие более одного карбенового лиганда, и биядерные с мостиковым карбеновым лигандом



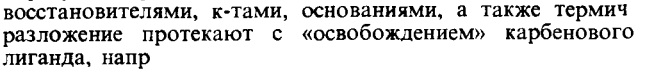
I

Наиб устойчивы (т-ра разл > 100 °C) К, содержащие гетероатом у карбенового атома углерода ($C_к$) В этих К дефицит электронной плотности на электроф $C_к$ частично компенсируется взаимод его вакантной орбитали с заполненными 2*p*-орбиталями гетероатома, а также с *d*-орбиталями атома металла Наименее устойчивы К с X, Y = Alk, H, существующие, как правило, лишь при низких т-рах Известен К с простейшим карбеном–метиленом, $[Ta(=CH_2)(C_5H_5)CH_3]$, в к-ром существует настоящая двойная связь Ta=C В спектрах ЯМР^{13}С К хим сдвиг $C_к$ в области 400–200 м д

С нуклеофилами К вступают в р-ции замещения у атома $C_к$, (напр, ур-ние 1) или присоединения с образованием «илидных» комплексов (2)

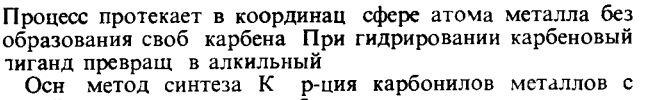


При действии электрофилов ($BHal_3$, $AlHal_3$ и др) К образуют карбиновые комплексы Р-ции с окислителями, восстановителями, к-тами, основаниями, а также термич разложение протекают с «освобождением» карбенового лиганда, напр



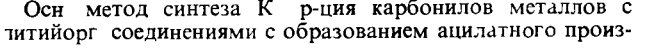
Процесс протекает в координац сфере атома металла без образования своб карбена При гидрировании карбеновый лиганд превращ в алкильный

Осн метод синтеза К р-ция карбонилов металлов с литийорг соединениями с образованием ацилатного производного II, к-рое затем взаимод с алкилирующим агентом, напр



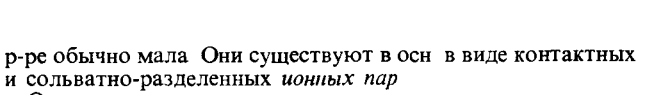
II

Вместо литийорг могут быть использованы магнийорг соединения, а также диалкиламиды и фосфиды щелочных металлов Р-ции нуклеофилов с изонитрильными и карбиновыми комплексами также приводят к К, напр



Др методы разрыв двойной связи нек-рых олефинов, напр $(R_2N)_2C=C(NR_2)_2$, под действием комплексов металлов, перенос карбенового лиганда с атома металла на атом др металла, р-ции комплексов терминальных ацетиленов со спиртами, электроф присоединение к ацильным и имидоильным комплексам, напр

Комплексы Nb, Ta, W, не содержащие CO (в них атом $C_к$ нуклеофилен), образуются в результате внутримол отщепления α-атома H в неустойчивых пентаалкильных комплексах, напр



К промежут соед в каталитич процессах с участием переходных металлов, напр метатезисе олефинов изомеризации напряженных карбоциклич соед Они также используются в орг синтезе

Первый К получен Л А Чугаевым в 1915, химия К развита Э Фишером (с 1964)

Лит Фишер Э О «Успехи химии» 1972 т 41 в 7 с 1161 79 Сягковский А И Бабицкий Б Д Успехи химии 1984 т 53 в 7 с 1152 71 Brown F J в кн Progress in inorganic chemistry v 27 N Y 1980 p 1 122

В В Кривых

КАРБЕ́НЫ (от лат carbo – уголь) 1 Нестабильные соед двухвалентного углерода общей ф-лы :CRR, где R, R′ H, Hal, орг остаток и др Характеризуются наличием у центр (карбенового) атома С двух несвязывающих мол орбиталей (МО) с двумя своб электронами Известны синглетные К, в к-рых одна из этих МО занята двумя электронами, а вторая свободна, и триплетные К с двумя одноэлектронными МО

Называют К по соответствующему валентно-насыщенному соед с заменой окончаний «ан», «ен» «ин» и т д на соотв «илиден», «енилиден», «инилиден», напр этилиден циклопентадиенилиден, флуоренилиден Используют также заместительную номенклатуру, напр дихлоркарбен, дифенилкарбен Для частицы $:CH_2$ сохранено назв метилен Известны аналоги К соед двухвалентных элементов IVб гр (силилены, гермилены, станнилены и плюмбилены), соед одновалентных азота (нитрены), фосфора, бора и г п, а также атомарные O, S Se, Be

Общий метод генерирования К сольволиз (в присут оснований) или термолиз галоформов и их аналогов, напр

$$HCX_2Y \xrightarrow[-H^+]{} {}^-CX_2Y \xrightarrow[-X^-]{} :CXY$$

X = Hal, Y = Hal, OCH_3, OPh и др.

$$RCHalCl_2 \rightleftarrows RHal + :CCl_2$$

R = H, $SiCl_3$, $GeCl_3$ и др.

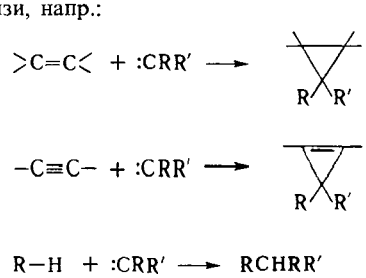
Сольволитич. методы обычно более эффективны в условиях межфазного катализа. Др. общий метод – термич. или фотолитич. разложение диазосоединений, причем использование катализаторов (соли Cu, Rh, Pd) позволяет проводить эти р-ции в мягких условиях и с высокой селективностью послед. превращений.

К. могут быть также получены разложением металлоорг. соед., напр.:

$$PhHgCCl_3 \rightarrow :CCl_2 + PhHgCl$$

Для прямого спектроскопич. исследования К. создают их высокую мгновенную концентрацию с помощью импульсного фотолиза, ударной волны или электрич. разряда с послед. использованием быстродействующих способов регистрации (напр., спектрографы и ИК спектрометры быстрого сканирования). Др. метод – низкотемпературная стабилизация в инертной матрице (метод матричной изоляции). Генерирование К. в высоком вакууме позволяет использовать масс-спектрометрию. Для структурных исследований К. с пониж. реакц. способностью и таких их аналогов, как силилены и германилены, используют электронографию. Триплетные К. широко исследуются с помощью метода ЭПР. Для исследования механизмов р-ций К. в жидкой фазе применяют метод хим. поляризации ядер, а также импульсные методы с использованием пико- и наносекундной лазерной техники.

К. высоко реакционноспособны, вступают во мн. р-ции, что широко используется в орг. синтезе. Наиб. известная р-ция их присоединение по кратным связям и внедрение в простые связи, напр.:



Для них характерны разл. перегруппировки, напр. *Вольфа перегруппировка*, а также образование димеров и полимеров. Реакц. способность мн. К. и их аналогов удается регулировать путем их комплексообразования с орг. лигандами и соед. переходных металлов. *Карбеновые комплексы переходных металлов* (W, Mo, Re и др.) играют существ. роль в метатезисе олефинов и полимеризации циклоолефинов.

Р-ции фторсодержащих К. лежат в основе получения мн. фторомономеров (тетрафторэтилен, гексафторпропилен), а также фторароматич. соед. важных полупродуктов в получении лек. препаратов, пестицидов, красителей. Р-ции с участием К. используют в синтезе мн. циклопропанов, напр. противогрибкового препарата «октицил», высокоэффективных пестицидов типа перметрина и др. пиретроидов.

2. О К.-компонентах нефти см. *Битумы нефтяные.*

Лит Кирмсе В., Химия карбенов, пер с англ., М., 1966, Нефедов О. М., Иоффе А. И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1974, т. 19, № 3, с. 305, там же, 1979, т. 24, № 5, Общая органическая химия, пер с англ., т. 1, М., 1981, с. 586–89, Нефедов О. М., «Успехи химии», 1989, т. 58, в. 7 и 8, Нефедов О. М., Иоффе А. И., Менчиков Л. Г., Химия карбенов, М., 1990

О. М. Нефедов.

КАРБИ́ДЫ (от лат. carbo уголь), соед. углерода с металлами, а также с бором и кремнием. По типу хим. связи К. делят на ионные (солеобразные), ковалентные и металлоподобные (ионно-ковалентно-металлические). Ионные К. (см. табл. 1) образуют металлы I и II гр. (соотв. M_2C_2 и MC_2), РЗЭ и актиноиды (MC, M_2C_3, MC_2), а также Al. В этих соед. атом С в зависимости от типа гибридизации (sp^3, sp^2 или sp) образует ионы C^{4-}, $(C{=}C)^{4-}$, $(C{=}C{=}C)^{4-}$, $(C{=}C)^{2-}$

Ковалентные К. (см. табл. 2) образуют B и Si; атом С в этих соед. находится в состоянии sp-, sp^2- и sp^3-гибридизации. Металлоподобные К. образуют переходные металлы IV–VII гр., Co, Ni и Fe. В этих К. связь металл–углерод ионно-ковалентная, причем атом С отрицательно заряжен, связь металл–металл чисто металлическая, атомы С между собой не связаны.

Табл. 1. **СВОЙСТВА ИОННЫХ КАРБИДОВ**

Карбид	Сингония	Т пл., °С	Плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль
Li_2C_2	Ромбич.		1,3	– 59,46
Na_2C_2	Гексагон.	800 (с разл.)	1,6	17,12
K_2C_2	То же		1,62	
Be_2C*	Кубич	2400	2,44	– 59,26
MgC_2	Тетрагон		2,073	– 87,99
CaC_2	То же	2300	2,204	– 58,49
BaC_2	»	2000 (с разл.)	3,895	– 75,42
Al_4C_3	Ромбоэдрич	2100	2,95	– 206,900
LaC_2	Тетрагон	2360	5,35	– 91,23
CeC_2	То же	2290	5,60	– 62,85
ThC_2	Моноклинная	2655	9,736	– 125,28
UC_2	Тетрагон.	2350	11,79	– 91,76

* Модуль упругости 320 ГПа, микротвердость 26,9 ГПа.

Табл. 2. **СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ И КОВАЛЕНТНЫХ КАРБИДОВ**

Карбид	Сингония	Т пл., °С	Плотн., г/см³	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Модуль упругости, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	Микротвердость, ГПа
TiC	Кубич	3257	4,92	– 231,70	460	196	31,70
ZrC	То же	3530	6,66	– 199,86	355	165	29,50
HfC	»	3890	12,67	– 227,09	514	225	28,30
VC	»	2648	5,48	– 102,02	430	159	24,80
NbC	»	3613	7,82	– 140,78	345	202	21,70
TaC	»	3985	14,40	– 144,97	291	220	17,20
Cr_3C_2	Ромбич.	1895	6,74	– 98,04	380		18,00
Mo_2C	Гексагон.	2522	9,18	– 45,67	544		14,99
WC	То же	2720*	15,6	– 35,2	720		17,16
Fe_3C	Ромбич.	1650	7,69	25,05			
B_4C	Ромбоэдрич.	2450 (с разл.)	2,52	– 62,00	450		49,1
SiC	Кубич	2540 (с разл.)	3,208	– 71,900	394		33,00
SiC	Гексагон.		3,217				

* Т-ра разложения по перитектич. р-ции.

К. щелочных металлов кристаллизуются в решетках типа графита, атомы металлов размещаются между углеродными слоями, построенными из гексагон. сеток. К. щел.-зем. металлов кристаллизуются в гранецентрир. тетрагон. решетке типа CaC_2, карбиды РЗЭ, монокарбиды актиноидов и переходных металлов в гранецентрир. кубической типа NaCl, сесквикарбиды актиноидов M_2C_3 в объемноцентрир. кубич. решетке типа Pu_2C_3.

Ионные К. щелочных металлов разлагаются при т-ре ок. 800 °С, К. щел.-зем. металлов в интервале 1800–2300°С, ковалентные К. и металлоподобные разлагаются и плавятся при более высоких т-рах. В периодич. системе в пределах группы т-ры плавления К. возрастают с увеличением порядкового номера металла и обычно в 1,5–2 раза выше, чем т-ры плавления соответствующих металлов. Это обусловлено высокой прочностью связи M C.

Металлоподобные К. обладают металлич. проводимостью, для них характерен положит. температурный коэф. ρ. Для сесквикарбидов величина ρ (достигает 500 мкОм·см) примерно на порядок выше, чем для дикарбидов и монокарбидов (20 50 мкОм·см). Дикарбиды РЗЭ также обладают

металлич. св-вами. Карбиды B и Si, а также Be, Mg и Al – полупроводники.

Мех. св-ва К. зависят от прочности хим. связи, степени ее ковалентности и межатомного расстояния. Наиб. высокой твердостью обладают карбиды B, Si, Be, а также монокарбиды РЗЭ и переходных металлов; твердость последних уменьшается при переходе от К. подгруппы IVa к К. подгруппы VIa. Все К. при комнатной т-ре – хрупкие в-ва, их пластич. деформация возможна в условиях всестороннего сжатия при очень высоких напряжениях.

Ионные К. разлагаются водой с образованием метана, ацетилена, метилацетилена или смеси углеводородов и гидроксида металла, напр.:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$
$$Na_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + C_2H_2$$
$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + C_3H_4$$

Ковалентные и металлоподобные К. не разлагаются водой и большинством минер. к-т и щелочей.

Получают К. из элементов, восстановлением оксидов металлов, газофазным способом, металлотермически. Синтез из элементов осуществляют при высоких т-рах в вакууме или инертной атмосфере. В зависимости от технол. параметров процесса образуются порошки с размером частиц от 0,5 мкм до 2 мм. Синтез может осуществляться в режиме горения, т. к. в результате р-ции выделяется большое кол-во тепла, либо в плазме при 5000–10000 К в дуговых, высокочастотных и сверхчастотных плазмотронах. В результате быстрого охлаждения из парогазовой смеси элементов в плазмообразующем газе (Ar или He) образуются ультрадисперсные порошки с размерами частиц 10–100 нм.

Восстановлением оксидов металлов производят наиб. важные соед. – *бора карбиды, кремния карбиды,* а также *вольфрама карбиды, титана карбид* и др. К. переходных металлов. Газофазным способом получают К. из хим. соед., к-рые испаряются, разлагаются, а затем восстанавливаются и взаимод. друг с другом, напр.:

$$2MCl + 2CCl_4 + 5H_2 \rightarrow 2MC + 10HCl$$

Чаще всего этот синтез осуществляют в плазме, получая дисперсные порошки. По металлотермич. способу оксиды металлов восстанавливают металлами (Mg, Al или Ca) в присут. углерода, напр.:

$$MO + C + Mg \rightarrow MC + MgO$$

Особо чистые К., не содержащие кислорода и азота, синтезируют взаимод. C и металла в расплаве др. металла или сплава, напр. TiC получают в сплаве Fe Ni.

Из ионных К. наиб. важен *кальция карбид* CaC_2, из ковалентных B_4C и SiC. Металлоподобные К. упрочняют чугун и сталь [Fe_3C, $(Fe,Cr)_3C$, Fe_2W_2C, $(Fe,Cr,Mo)_{23}C_6$], они являются основой твердых *вольфрама сплавов* (WC, TiC WC, TiC TaC WC) и др. твердых сплавов (TiC, VC, Cr_3C_2, TaC), используемых для обработки металлов резанием. К. применяют также как восстановители, раскислители и катализаторы, они входят в состав жаропрочных и жаростойких *композиционных материалов*, в т ч. *керметов*.

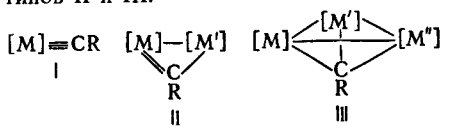
Лит.: Стормс Э., Тугоплавкие карбиды, пер. с англ., М., 1970; Гольдшмидт Х., Сплавы внедрения, пер с англ., в 1 2, М 1971 Тот Л., Карбиды и нитриды переходных металлов, пер с англ., М., 1974, Самсонов Г В., Упадхая Г Ш., Нешпор В С., Физическое материаловедение карбидов, К 1974, Высокотемпературные карбиды, под ред Г В Самсоиова, К 1975, Карбиды и сплавы на их осиове, под ред Г В Самсоиова, К 1976, Свойства, получение и применение тугоплавких соединений Справочник, под ред Т Я Косолаповой, М., 1986

П С Кислый

КАРБИЛАМИ́НЫ, то же, что *изонитрилы*.

КАРБИ́Н, см. *Углерод*.

КАРБИ́НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТА́ЛЛОВ, содержат в качестве лиганда карбин (алкилидин) CR, где R орг. остаток. Наиб. изучены моноядерные комплексы (К.) ф-лы I, где [M] металл с лигандами. Известны также би- и триядерные К. (ф-лы соотв. II и III), в к-рых группа CR занимает мостиковое положение. Большинство К типа I раств. в орг. р-рителях, мн устойчивы ниже 0 °C и разлагаются при 25 °C с образованием ацетиленов. Более устойчивы К. типов II и III.



I II III

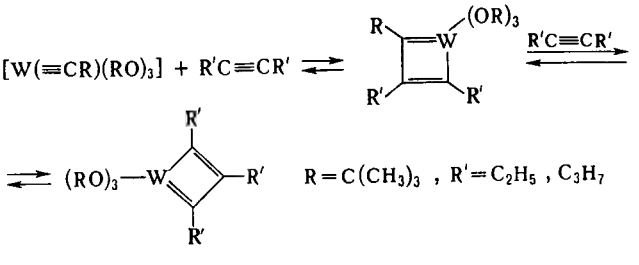
К-ты присоединяются к К. с образованием карбеновых комплексов, напр.:

$$[Os(\equiv CAr)(CO)Cl(PPh_3)_2] + HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow [Os(=CHAr)(CO)Cl_2(PPh_3)_2]$$

На первой стадии образуются неустойчивые гидридные К., к-рые затем изомеризуются. Нуклеофилы реагируют с К. двумя способами, напр.:

$$[Mn(\equiv CPh)(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)]^+ + RO \rightarrow$$
$$\rightarrow [Mn\{=C(OR)Ph\}(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)]$$
$$[транс\text{-}W(\equiv CPh)(CO)_4Cl] + Br^- \rightarrow$$
$$\rightarrow [транс\text{-}W(\equiv CPh)(CO)_4Br] + Cl^-$$

С ацетиленами К. образует продукт циклоприсоединения, напр.:



Эта р-ция используется для метатезиса ацетиленов в мягких условиях.

При действии фосфинов карбиновый лиганд К. взаимод. с др. лигандами, напр. с Co:

$$[W(\equiv CAr)(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)] + 2PAlk_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow [W\{\sigma\text{-}C(Ar)=C=O\}(CO)(PAlk_3)_2(\eta\text{-}C_5H_5)]$$
$$[W(\equiv CAr)(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)] + PAlk_3 \xrightarrow{H^+}$$
$$\rightarrow [W(\pi\text{-}ArC\equiv COH)(CO)(PAlk_3)(\eta\text{-}C_5H_5)]$$

Осн. метод синтеза К. типа I – действие к-т Льюиса на алкоксикарбеновые комплексы с образованием неустойчивых галогенкарбеновых комплексов, претерпевающих затем окислит. присоединение по связи C –Hal, напр.:

$$[Cr\{=C(OAlk)NR_2\}(CO)_5] \xrightarrow{BCl_3} [Cr\{=C(Cl)NR_2\}(CO)_5] \rightarrow$$
$$\rightarrow [транс\text{-}Cr(\equiv CNR_2)(CO)_4Cl]$$

Они м. б. также получены протонированием алленилиденовых комплексов (ур-ние 1), расщеплением связи C≡C комплексами металлов подгрупп Va и VIa (2), присоединением электрофилов к тиокарбонильному лиганду (3):

$$[Mn(=C=C=CPh_2)(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)] \xrightarrow{H^+}$$
$$\rightarrow [Mn(\equiv CCH=CPh_2)(CO)_2(\eta\text{-}C_5H_5)]^+ \quad (1)$$
$$[(RO)_3W\equiv W(OR)_3] + R'C\equiv CR' \rightarrow 2[W(\equiv CR')(RO)_3] \quad (2)$$
$$[W(CS)(CO)L_2] + AlkO^+BF_4 \rightarrow [W(\equiv CSAlk)(CO)L_2]BF_4$$
$$L_2 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2 \quad (3)$$

К. II и III получают присоединением координационно ненасыщ. комплексов переходных металлов к К. типа I.

Впервые К. получены Э. Фишером в 1973.

Лит.: Fischer E. O., в кн.: Advances in organometallic chemistry, v. 14, N. Y., 1976, p. 1 32. *Н. А. Устынюк.*

КАРБИТО́ЛЫ, простые моноалкиловые эфиры диэтиленгликоля общей ф-лы $R(OCH_2CH_2)_2OH$. Иногда к К. относят также диалкиловые эфиры диэтиленгликоля $R(OCH_2CH_2)_2OR'$. К.–горючие бесцв. жидкости со слабым гликолевым запахом (см. табл.). Смешиваются с водой и орг. р-рителями. Углеводороды ограниченно раств. в К.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Соединение	Т. замерзания, °С	Т. кип., °С	d^{20}_{20}	d^{20}_{D}	η, мПа·с (20 °С)	Т. всп., °С
Метилкарбитол $CH_3(OCH_2CH_2)_2OH$	– 85	194	1,0211	1,4263	3,9	93,3
Этилкарбитол $C_2H_5(OCH_2CH_2)_2OH$	– 78	202,7	0,9890	1,4273	4,5	96,1
Бутилкарбитол $C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	– 68,1	230,6	0,9536	1,4316	6,5	115,6
Диэтилкарбитол $(C_2H_5OCH_2CH_2)_2O$	– 40,3	189	0,9082	1,4115	1,4	82,2
Дибутилкарбитол $(C_4H_9OCH_2CH_2)_2O$	– 60,2	256	0,8853	1,4233	–	118,3

К. обладают хим. св-вами, характерными для диэтиленгликоля и простых эфиров. Водород гидроксильной группы легко вытесняется щелочными металлами и щелочами. При взаимод. с карбоновыми к-тами они образуют сложные эфиры. С этиленоксидом при т-ре 150–200 °С в присут. катализаторов (напр., щелочей) образуют эфиры высших полиэтиленгликолей.

В пром-сти К. получают совместно с *целлозольвами* оксиэтилированием спиртов:

$$ROH + 2\,\triangle O \longrightarrow RO(CH_2CH_2O)_2H$$

Р-цию проводят при повыш. т-рах и давлениях в присут. кат.–гомогенных (к-ты, щелочи и др.) или гетерогенных (цеолиты, алюмосиликаты, силикагели и др.). Напр., при взаимод. смеси 10–15% этиленоксида и 85–90% метанола при т-ре 150–190 °С и давлении 2–3 МПа в присут. 0,01–0,1% NaOH образуется смесь метиловых эфиров моно-, ди- и триэтиленгликоля. Ректификацией реакц. смеси выделяют товарные метилцеллозольв и метилкарбитол. К. могут быть также получены из этиленгликоля и этиленхлоргидрина.

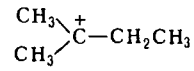
Используют К. как высококипящие р-рители, пластификаторы, промежут. продукты в орг. синтезе, в качестве разделяющих агентов при экстракции и экстрактивной ректификации. Наиб. широко используют этилкарбитол - разбавитель гидротормозных жидкостей, компонент нек-рых марок антифризов, абсорбент при осушке газов, р-ритель эфирных масел в косметич. и парфюм. пром-сти.

По токсичности К. близки к гликолям. Токсичность уменьшается с ростом мол. массы и снижением давления паров. О диметиловом эфире диэтиленгликоля см. *Глимы*.

Лит.: Дымент О. Н., Казанский К. С., Мирошников А. М., Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена, М., 1976; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 11, N. Y., p. 946 49. *Б. Б. Чесноков*

КАРБКАТИО́НЫ (карбокатионы), орг. катионы с четным числом электронов, строение к-рых м. б. представлено (по крайней мере, формально) структурой с электронодефицитным атомом углерода, имеющим вакантную орбиталь (C^+). Реальный электронный дефицит этого атома (карбкатионного центра) м. б. очень мал из-за взаимод. с окружающими структурными фрагментами (делокализация заряда).

К. подразделяют на: 1) классические («карбениевые ионы») производные CH_3^+, к-рые характеризуются малой степенью взаимод. между карбкатионным центром и структурными фрагментами в β- или более удаленных положениях (напр., соед. ф-лы I), и 2) неклассические («карбониевые ионы»)–обычно производные CH_5^+–со значит. степенью такого взаимод., напр. соед. II.



I

II

Термин «карбониевые ионы» («ионы карбония») используют также для обозначения всех К.

К. играют важную роль в орг. химии как интермедиаты мн. гетеролитич. р-ций, имеющих теоретич. и прикладное значение (электроф. замещение в ароматич. ряду, электроф. присоединение, нуклеоф. замещение в алифатич. ряду, мол. перегруппировки, катионная полимеризация, каталитич. крекинг и др.).

К. обычно образуются при действии электроф. реагентов, напр. протонных к-т, на орг. соединения (как правило, ненасыщенные; ур-ния 1 и 2), при гетеролитич. разрыве связи (3), при разложении диазониевых катионов (4):

$$>C{=}C< \xrightarrow{H^+} >\overset{+}{C}{-}CH< \qquad (1)$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C{=}O \xrightarrow{H^+} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>\overset{+}{C}{-}OH \qquad (2)$$

$$Ph_3CCl \xrightarrow{-Cl} Ph_3C^+ \qquad (3)$$

$$CH_3{-}N{\equiv}N^+ \rightarrow CH_3^+ + N_2 \qquad (4)$$

В газовой фазе К. образуются, напр., при ионизации электронным пучком в масс-спектрометре. Т. наз. долговечные К. генерируют обычно протонированием сравнительно слабоосновных орг. соед. в сверхкислых средах (HSO_3F-SbF_5, $HF-SbF_5$ и др.) при низких т-рах.

Относит. устойчивость К. зависит от их строения и изменяется в очень широких пределах, увеличиваясь по мере увеличения степени делокализации заряда. Эффективно делокализуют заряд ненасыщ. фрагменты (двойная связь, ароматич. кольцо и т. п.), заместители с неподеленными парами электронов (OR, NR_2 и др.) или содержащие атом переходного металла (ферроценил и др.).

К.–реакционноспособные частицы, они взаимод. с нуклеофилами, присоединяя их (напр., ур-ния 5 и 6) или отщепляя протон (электрофил) (7):

$$>C^+{-}CH_3 + Hal^- \rightarrow Hal\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 \qquad (5)$$

$$>C^+{-}CH_3 + ROH \xrightarrow[-H^+]{} RO\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 \qquad (6)$$

$$>C^+{-}CH_3 + X^- \rightarrow >C{=}CH_2 + HX \qquad (7)$$

Многие К. склонны к перегруппировкам (взаимод. с «внутр. нуклеофилом»), протекающим обычно путем 1,2-сдвига к.-л. мигранта (разрешенная сигматропная р-ция согласно правилам Вудворда Хофмана):

$$>\overset{R}{\overset{|}{C}}\quad C^+< \rightarrow >C^+{-}\overset{R}{\overset{|}{C}}<$$

(R = H, Alk, Ar, Hal и др.).

Разновидность К. карбоксоний-катионы; в этих ионах карбкатионный центр обычно непосредственно связан с одной или неск. группами OR. Их строение м. б. описано двумя резонансными структурами:

$$\rangle C^+—OR \leftrightarrow \rangle C{=}\overset{+}{O}R,$$

где R – H, Alk, Ar и др. или часть циклич. системы, как, напр., в пирилиевых катионах. К карбоксоний-катионам относятся и ацилий-катионы:

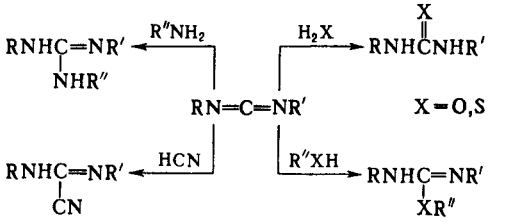
$$-C^+{=}O \leftrightarrow —C{\equiv}\overset{+}{O}.$$

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 1, М, 1981, с 511, Рахманкулов Д Л, Ахматдинов Р Т, Кантор Е А, «Успехи химии», 984, т 53, в 9, с 1523–47, Carbonium ions, v 1 5, N Y, 1968 76, Contemporary problems in carbonium ion chemistry, v 1 2, B, 1984 (Topics in current chemistry, v 116/117, 122)
В Г Шубин

КАРБОДИИМИ́ДЫ, соединения общей ф-лы RN=C=NR'. К.– жидкие или твердые в-ва, при перегонке частично разлагаются и полимеризуются. Стабильность их возрастает с удлинением алкильных радикалов в молекуле, а также при наличии вторичных, третичных и ароматич. радикалов.

В УФ области К. поглощают при 212 нм, в ИК области – при 2130 (алифатич.) или 2120 и 2140 $см^{-1}$ (ароматич.).

К. очень легко реагируют с нуклеоф. агентами, напр.:

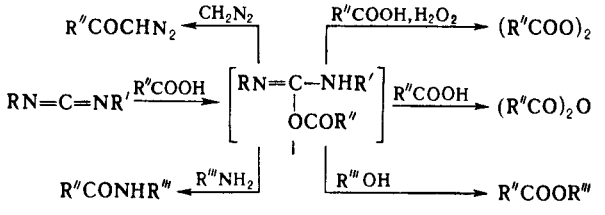


Получают К.: отщеплением H_2S от N,N'-дизамещенных тиомочевин действием HgO, PbO, $COCl_2$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2; отщеплением CO_2 от изоцианатов при высокой т-ре или в присут. катализаторов – фосфиноксидов, карбонилов Fe, W, Mo; дегидратацией дизамещенных мочевин с помощью толуолсульфохлорида или P_2O_5.

Количеств анализ К основан на определении CO, образующегося по р-ции.

$$RN{=}C{=}NR' + (COOH)_2 \rightarrow RNHCONHR' + CO + CO_2$$

К. широко применяют в лабораторных и пром. синтезах, особенно в р-циях меж- и внутримол. дегидратации. При р-ции с карбоновыми к-тами К. образуют О-ацилизомочевины (ф-ла I) – нестабильные промежут. продукты, реагирующие со мн. нуклеофилами, что применяется для синтеза производных к-т:



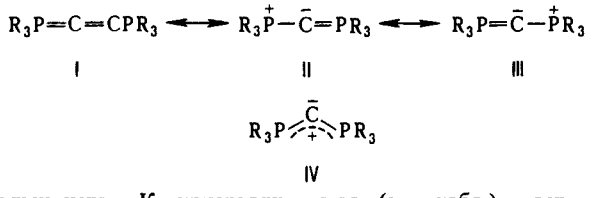
Аналогично карбоновым к-там реагируют с К. фосфорная к-та и ее эфиры, что используют, напр., в синтезе полинуклеотидов. С помощью К осуществляют внутримол. дегидратацию (напр., γ-гидроксикислот в лактоны), эпимеризацию сахаров, получают арилалкиловые эфиры. Амиды и оксимы дегидратируются К до нитрилов. Раствор ДМСО и К. в безводных к-тах окисляет первичные спирты в альдегиды, а вторичные в кетоны

К. применяют как катализаторы при получении полиоксиметилена из формальдегида, для сшивки полимеров со своб. карбоксильными или сульфогруппами, в произ-ве смазочных масел, при синтезе пептидов и производных барбитуровой к-ты, для модификации эфиров целлюлозы, придающей им способность окрашиваться кислотными красителями, в качестве деполяризаторов в электрохим ячейках.

Наиб. часто применяемый К. дициклогексилкарбодиимид (ДЦК). бесцв кристаллы, т. пл. 34 35 °C, т. кип. 155 °C/11 мм рт. ст. Ди-*п*-толилкарбодиимид используют при синтезе ангидридов сульфокислот и нуклеотидов; водорастворимые К., напр. 1-(3-диметиламинопропил)-3-этилкарбодиимид,– при работе с биол. субстратами, полимерные К.– для синтеза белков. $ЛД_{50}$ для ДЦК 2,6 г/кг (крысы).

Лит Бочаров Б В, «Успехи химии», 1965, т 34, в 3, с 488 502, Физер Л, Физер М, Реагенты для органического синтеза, пер с англ, т 1, М, 1970, с 422 28, Риг Д, Сингх Ж, в кн Пептиды, пер с англ, М, 1983, Mikolajczyk M, Kielbasinski P, «Tetrahedron», 1981, v 37, № 2, p 233–84
Д В Иоффе

КАРБОДИФОСФОРА́НЫ [*бис*-(фосфоранилиден)метаны], соед. общей ф-лы $R_3P{=}C{=}PR_3$, где R = Ph, Alk, Cl. Угол PCP меньше 180° и в нек-рых соед. составляет 120°. Особенности электронного строения К. отражают резонансные структуры I–III или ф-ла IV с делокализованными связями:



Большинство К.– кристаллич. в-ва (см. табл.), раств. в инертных орг. р-рителях (со спиртами, карбонильными соед., нек-рыми галогенуглеводородами реагируют).

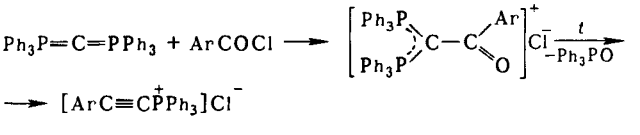
СВОЙСТВА КАРБОДИФОСФОРАНОВ

Соединение	Т пл, °C	Хим сдвиг в спектре ЯМР ^{31}P относительно 85%-ной H_3PO_4, м д
$Ph_3P{=}C{=}PPh_3$	213–215	– 3,5
$(CH_3)_3P{=}C{=}P(CH_3)_3$	0*	29 6
$Ph_2CH_3P{=}C{=}PCH_3Ph_2$	86–88	6,7
$Ph_2ClP{=}C{=}PClPh_2$	150 (с разл)	20 7
$Ph_2P{=}C{=}PPh_2$ $(CH_2)_4$	127 (с разл)	– 1 7

* Т кип 41 С/0 1 мм рт ст

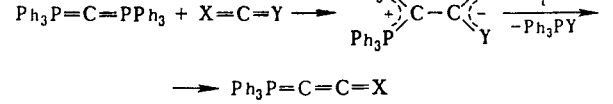
К. обладают основными св-вами; присоединяют две молекулы HHal (Hal – обычно Cl или Br) с образованием дифосфониевых солей $[R_3\overset{+}{P}—CH_2—\overset{+}{P}R_3]2Hal^-$ Реагируют с водой (иногда со взрывом), образуя обычно фосфорилметиленфосфораны $R_3P{=}CHP(O)R_2$ (в случае R = CH_3 триметилфосфиноксид).

Ряд р-ций гексафенилкарбодифосфорана протекает с отщеплением Ph_3PO, напр.:



$$\longrightarrow [ArC{\equiv}C\overset{+}{P}Ph_3]Cl^-$$

С нек-рыми соед. К. образуют бетаины, термолиз к-рых приводит к соед с кумулированными двойными связями, напр..

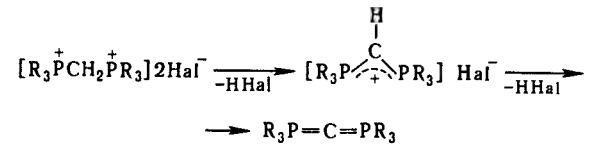


$$\longrightarrow Ph_3P{=}C{=}C{=}X$$

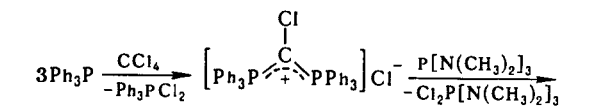
X=Y=O; X=Y=S; X=NPh, Y=S и др.

Общий метод синтеза К – дегидрогалогенирование дифосфониевых солей, первую стадию этой р-ции осуществляют

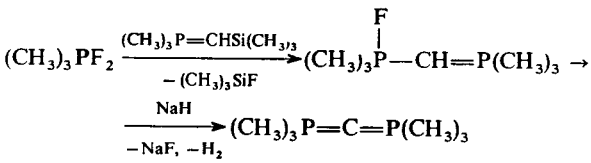
используя слабые основания (напр., Na_2CO_3), вторую сильные (K, $NaNH_2$ и др.):



Гексафенилкарбодифосфоран обычно получают по схеме:



Для синтеза гексаметилкарбодифосфорана разработаны спец. методы, напр.:



К. используют в лаб. практике для синтеза разл. фосфорорг. в-в, а также орг. соед. переходных металлов и металлов подгруппы IIIа периодич. системы.

Лит. Корбридж Д., Фосфор, пер. с англ., М., 1982, с. 223 24; Bestmann H.-J., Zimmermann R., в кн.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E1, Stuttg. N.Y., 1982, S. 752 58. *И М Аладжева.*

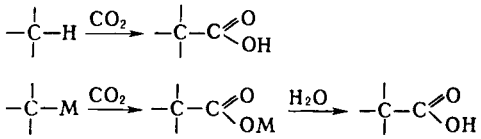
КАРБОКСИЛА́ТНЫЕ КАУЧУКИ (карбоксилсодержащие каучуки), синтетич. каучуки, макромолекулы к-рых содержат карбоксильные группы. Наиб. пром. значение приобрели сополимеры бутадиена (а также его смесей со стиролом или акрилонитрилом) с 1–5% метакриловой к-ты. Аморфные каучуки, не кристаллизующиеся при растяжении; мол. м. $(200–300)\cdot10^3$, в зависимости от состава плотн. 0,93–0,99 г/см^3, т.стекл. от −70 до −45 °С. По сравнению с каучуками, не содержащими групп COOH, отличаются улучшенной адгезией к металлам и др. субстратам, повыш. когезионными св-вами.

Получают К. к. эмульсионной сополимеризацией мономеров (в кислой среде). Способны вулканизоваться оксидами двухвалентных металлов (ZnO, MgO или др.). В возникающей при этом гетерог. вулканизац. сетке принимают участие и частицы оксида металла, на пов-стях к-рых образуются лабильные связи солевого типа с группами COOH полимера (энергия связи 4–8 кДж/моль). Это обусловливает высокий ориентац. эффект при деформации, способствующий высокой прочности ненаполненных вулканизатов (резин). Для предотвращения больших остаточных деформаций (разнашиваемости) вулканизацию осуществляют оксидами металлов в сочетании с серой и серосодержащими соед., напр. с тиурамами. Резины характеризуются повышенными долговечностью, сопротивлением раздиру и росту трещин, прочностью связи с кордом и металлич. пов-стями, высокими тепло- и износостойкостью; $\sigma_{раст}$ 20 50 МПа, относит. удлиинение 600–900%. Однако для К. к. характерна повыш. склонность к подвулканизации, что препятствует их широкому применению. Один из путей преодоления этого недостатка – замена карбоксильных групп на сложноэфирные, омыляемые при вулканизации.

Применяют К. к. в виде латексов (см. *Латексы синтетические*) для пропитки шинного корда, текстиля и бумаги, изготовления губчатых и маканых изделий, красок, клеев, искусств. кожи и др. Получили развитие *жидкие каучуки* с концевыми карбоксильными группами.

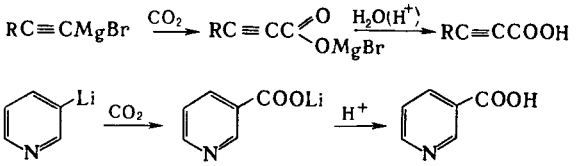
Лит. Синтетический каучук, под ред И В Гармонова, 2 изд., Л., 1983, с 366 77 *Ф Е Куперман*

КАРБОКСИЛИ́РОВАНИЕ, введение карбоксильной группы в молекулу орг. соединения. Осуществляется обычно путем внедрения CO_2 по связи C—H или C—M (с послед. гидролизом):



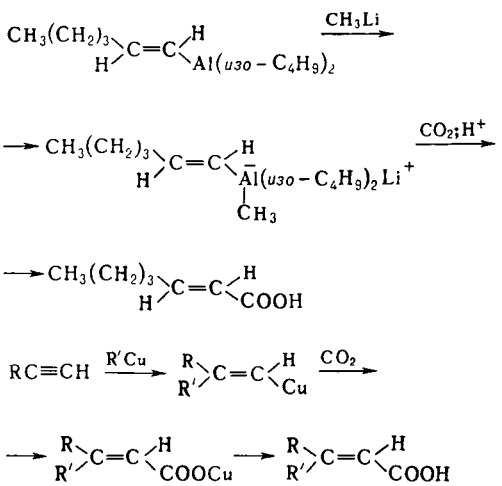
M = Li, Na, Cu, AlR_2, MgX и др.

Наиб. легко К. подвергаются металлоорг. соед., среди к-рых чаще всего используют производные Li и Mg, напр..

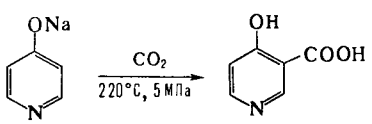


Р-цию проводят под действием газообразного или твердого CO_2.

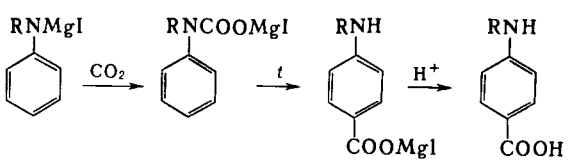
Для синтеза нек-рых карбоновых к-т применяют орг производные Al, Zr, Cu и др., напр.:



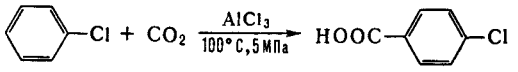
Фенолаты щелочных металлов под действием CO_2 с хорошим выходом превращ. в гидроксикислоты (см. *Кольбе–Шмитта реакция*). Аналогично реагируют соли гетероциклич. и полициклич. гидроксисоединений, напр.:



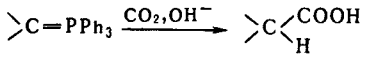
К. магнийпроизводных орг. аминов приводит к *п*-аминобензойным к-там:



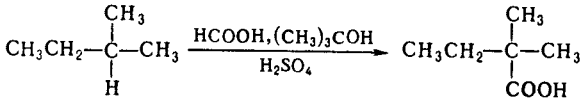
При К. метил- и галогензамещенных ароматич. соед образуются арилкарбоновые к-ты. напр.:



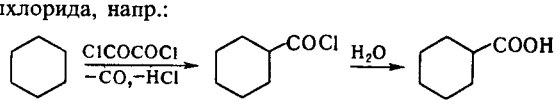
К. называют также превращ. в карбоновые к-ты илидов Р под действием CO_2 в щелочном р-ре с послед. кислотным гидролизом:



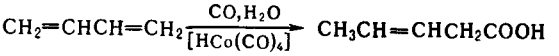
Общий метод К. насыщ. углеводородов, содержащих Н при третичном атоме С,– введение карбоксильной группы путем замещения атома водорода. Осуществляется обычно действием смеси муравьиной и серной к-т в *трет*-бутаноле, напр.:



Введение карбоксильной группы в насыщенные или ароматич. углеводороды осуществляется также действием оксалилхлорида, напр.:



Гидрокарбоксилирование (гидроксикарбонилирование) – присоединение атома Н и карбоксильной группы по двойной связи. Осуществляют обычно действием карбонилов Ni или Co, а также CO под давлением в присут. катализатора, напр.:



Частный случай гидрокарбоксилирования – превращ. олефинов в карбоновые к-ты под действием смеси HCOOH и конц. H_2SO_4 (см. *Коха–Хаафа реакция*).

К. играет большую роль во мн. ферментативных процессах. При фотосинтезе CO_2 связывается сначала рибулозо-1,5-дифосфатом, а образующееся соед. распадается на две молекулы 3-фосфоглицериновой к-ты. У растений осн. продуктом ассимиляции CO_2 обычно бывает крахмал. Нефотосинтезирующие организмы используют CO_2 при биосинтезе жирных к-т, углеводов, аминокислот и др. Обратимое восстановительное К. пировиноградной и фосфоенолпировиноградной к-т, а также ферментативное К. ацетил-, β-метилкротоноил- и пропионилкоэнзимами А обеспечивают работу *трикарбоновых кислот цикла*.

Лит Талалаева Т В, Кочешков К А, в кн Методы элементоорганической химии Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, под общ ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, кн 1, М, 1971, Мищенко Г Л, Вацуро К В, Синтетические методы органической химии Справочник, М, 1982, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 Auff, Bd. 8, Stuttg, 1952

А Б Пономарев

КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛО́ЗА (целлюлозогликолевая к-та, простой эфир целлюлозы и гликолевой к-ты, тилоза, валоцел, бланоза, эдифас) $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$, где $x = 0{,}08$ 1,5, аморфное бесцв. в-во, слабая к-та (K $5{,}25\cdot10^{-7} - 5{,}0\cdot10^{-5}$ при $x = 0{,}1$–0,8). Пром. применение имеет натриевая соль К. (Na-К) – аморфное бесцв. в-во; мол. м. (30 25)$\cdot10^3$; т. размягч. 170 °С; плотн. 1,59 г/см^3 (25 °С, 50%-ная относит влажность воздуха); насыпная масса 0,3–0,8 г/см^3; т-ра потемнения 227 °С, т-ра карбоизации 252 °С. Раств. в воде, водных р-рах щелочей, NH_3, NaCl и р-рителях для целлюлозы. не раств в орг. р-рителях, минер. маслах.

При растворении в воде Na-К. образует вязкие прозрачные р-ры. Для 2%-ного р-ра при 25 °С плотн 1,0068 г/см^3, η 10 25$\cdot10^3$ мПа·с, n_D^{25} 1,3355, pH 7,5. Р-ры характеризуются псевдопластичностью, а нек-рых сортов Na-К. тиксотропией. В водных р-рах Na-К. слабое ПАВ (для 1%-ного р-ра при 25 °С γ 71 мН/м). Хорошо совмещается в водных р-рах с др. водорастворимыми эфирами целлюлозы, природными и синтетич. полимерами, а также мн. солями щелочных, щел.-зем. металлов и аммония. Деструктируется в водных р-рах минер. к-т и щелочей в присут. O_2. Из водных р-ров формуются прозрачные пленки, характеризующиеся при 25 °С и 50%-ной относит. влажности воздуха след. показателями (в зависимости от вязкости р-ра): плотн. 1,59 г/см^3; n_D^{25} 1,515; $\sigma_{раст}$ 50–120 МПа, относит. удлинение 8–15% При обработке их би- или полифункциональными соед. (напр., феноло-формальд. смолами) они становятся нерастворимыми. Пластификаторы для пленок – гликоли, глицерин, их эфиры, этаноламин или др.

Под действием солей поливалентных и тяжелых металлов из водных р-ров Na-К. осаждается соответствующая нерастворимая в воде соль К., под действием минер. к-т – сама К. Ее соли щел.-зем. металлов, Cu, Cd, Ni, Zn раств в водных р-рах NH_3, соли Al, Pb, Zn – в водных р-рах NaOH.

Сухая Na-К. оказывает слабое коррозионное действие. Она биологически неактивна и устойчива к биодеструкции, однако водные р-ры ее при длит. хранении на воздухе подвергаются ферментному гидролизу. Консерванты р-ров производные салициловой к-ты, бензойная, сорбиновая к-ты и их соли, хлорированные фенолы, формальдегид, иод или др.

В пром-сти Na-К. получают взаимод. щелочной целлюлозы с монохлоруксусной к-той или ее Na-солью в присут. NaOH (отношение реакц. способностей групп OH в элементарном звеие целлюлозы у атомов С-2, С-3 и С-6 составляет 2,14 : 1 : 1,58). Технол. схема включает след. стадии: получение щелочной целлюлозы при обработке древесной или хлопковой целлюлозы водным р-ром NaOH в присут. орг. р-рителя (низшие спирты) или без иего; взаимод. щелочной целлюлозы с монохлоруксусной к-той (в присут. р-рителей при 80–100 °С, без р-рителей при 70–80 °С); сушку, измельчение до порошка; упаковку. Техн. продукт содержит 50–70% эфира. Для получения более чистой Na-К. техн. продукт промывают водными р-рами низших спиртов. Для препаративного получения Na-К. можно использовать эфиры монохлоруксусной к-ты.

Na-К. определяют спектрофотометрически с помощью антрона или осаждением Cu-соли К. из водного р-ра Na-К. при pH 4,0–4,1 с послед. иодометрич. определением Cu^{2+}.

Na-К. загуститель и стабилизатор глинистых суспензий при бурении нефтяных и газовых скважин; ресорбент загрязнений в синтетич. моющих ср-вах; флотореагент при обогащении медно-никелевых и калийных руд; шлихтующий, аппретирующий и загущающий агент в текстильных произвах; компонент клеевых композиций для обоев и др. Продукт с содержанием Na-К. выше 95% загуститель и пластификатор обмазочных масс сварных электродов, загуститель зубных паст, косметич. ср-в, пищ. продуктов (напр., соков, муссов). Na-К. с $x = 0{,}08$ 0,2 используют для получения ионообмеиных материалов.

Аэрозоли Na-К. пожароопасны; т. воспл. 345 355 °С, ниж. КПВ 0,500 кг/м^3 ПДК 10 мг/м^3 (очищенная Na-К) и 5 мг/м^3 (техн.), в рыбохозяйств. водоемах (продукт с содержанием 98% Na-К.) 20 мг/л.

Объем мирового произ-ва Na-К превышает 150 тыс. т/год (1980).

К. впервые синтезирована Б. Яисеном в 1918.

Лит Роговин З А, Химия целлюлозы, М, 1972, с 402 04, Целлюлоза и ее производные, пер с англ, т 1, М, 1974, с 430 35, 468 71, т 2, М, 1974, с 99 102, Прокофьева М В [и др], «Пластические массы», 1982, № 9, с 13 14

М В Прокофьева

КАРБОКСИПЕПТИДА́ЗЫ, ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролитич. отщепление С-концевых аминокислотных остатков в молекуле белков и пептидов.

Наиб. изучены два типа К., к-рые различаются по специфичности К типа А (мол. м 34,4 тыс., состоит из 307 аминокислотных остатков) отщепляет от пептидов все С-аминокислотные остатки, за исключением аргинина, лизина, пролина и гидроксипролина К типа В (мол. м. 34 тыс., состоит из 300 аминокислотных остатков) отщепляет только С-концевые остатки аргинина и лизина Оба фермента про-

являют макс. каталитич. активность при pH 7,5. Установлены их пространственная и первичная структуры. Активный центр ферментов имеет форму кармана, в полости к-рого находится атом Zn. В активный центр входят также остатки глутаминовой к-ты, тирозина и аргиинна. Ф-ция последнего в механизме катализа – связывание С-концевой карбоксильной группы. Необратимые ингибиторы обеих К.– в-ва, образующие комплексные соед. с металлами (напр., 1,10-фенантролин, 8-гидроксихинолин), конкурентные ингибиторы (вытесняются из молекулы фермента субстратом) для К. типа А и В – соотв. фенилпропионовая и ε-аминокапроновая к-та. К. типа А и В продуцируются в виде проферментов поджелудочной железой человека и животных. В двенадцатиперстной кишке под действием трипсина проферменты образуют активные формы К.

Известна также К. типа С, к-рая отщепляет от С-конца любые остатки амииокислот. Она выделена из плодов и листьев цитрусовых. В плазме крови человека функционирует К. типа N (ее каталитич. активность оптимальна при pH 7), сходная по субстратной специфичности с К. типа В. Этот фермент катализирует отщепление С-коицевого аргинина от находящегося в крови пептида брадикинина (см. *Кинины*), в результате чего этот пептид теряет способность понижать кровяное давление.

К. используют для определения последовательности С-концевых аминокислот в белках и пептидах.

Лит Мосолов В. В., Протеолитические ферменты, М., 1971; Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1983. *Л. М. Гиндман.*

КАРБОКСИЭСТЕРА́ЗЫ, ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз эфиров, образованных обычно коротко-цепочечными к-тами и алифатич. спиртами или фенолами. Расщепляют также нек-рые лактоны.

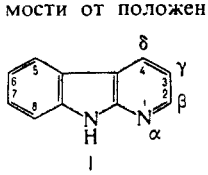
Различают три типа К.: А-эстеразы, или арилэстеразы, к-рые специфичны в осн. по отношению к эфирам фенолов, не ингибируются диэтил-*п*-нитрофенилфосфатом (Е-600), гидролизуют его; В-эстеразы, или алиэстеразы, гидролизующие эфиры алифатич. спиртов и ингибируемые Е-600; С-эстеразы, к-рые не ингибируются Е-600 и не гидролизуют его.

Наиб. изучены В-эстеразы. Они широко распространены в тканях животных и растений, гл. обр. в микросомах; имеют множество форм. К. из печени быка (мол. м. 164 тыс.) состоит из 6 субъединиц, из печени свиньи (мол. м. 168 тыс.) – из 4. Последний фермент диссоциирует на каталитически активные димеры. В-эстеразы содержат в активном центре остаток серина. Последовательность аминокислотных остатков в области, где он находится, у К. быка – Gly—Glu——Ser—Ala—Gly (букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Такая же последовательность аминокислотных остатков или близкая к ней характерна и для активного центра сериновых протеаз.

Специфичность К. к субстратам очень широкая. Причем нет резких отличий в специфичности между эстеразами А и В. Скорость гидролиза эфиров зависит от длины ацильной цепи (максимальна при C_{12}) и длины алкильного остатка (максимальна при C_4). Субстраты обычно активируют К.

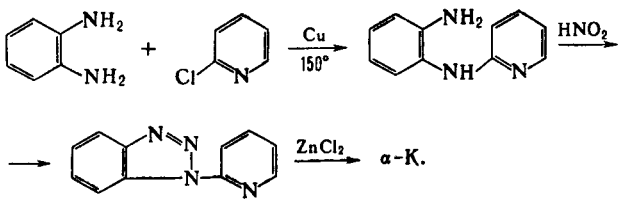
Лит Диксон М., Уэбб Э. К., Ферменты, пер. с англ., 3 изд., т. 1, М., 1982, с. 360–62, Krisch K., в кн.: The enzymes, 3 ed., ed. by P. Boyer, v. 5, N. Y.–L., 1971, p. 43–69 *В. К. Антонов*

КАРБОЛИ́НЫ (пиридо[*b*]индолы), мол. м. 168,2. В зависимости от положения атома азота в пиридиновом кольце различают четыре изомера – α (ф-ла I, т. пл. 218 °С, пикрата 260–264 °С), β (т. пл. 198,5 °С), пикрата 260 °С), γ (т. пл. 250 °С), δ (т. пл. 214–215 °С). Хорошо раств. в метаноле, этаноле, ацетоне, этилацетате, умеренно – в эфире, бензоле, воде. Разб. нейтральные р-ры α-К. обладают фиолетовой флуоресценцией, р-ры β-К. в кислых средах – синей, кислые спиртовые р-ры γ-К. синевато-фиолетовой в УФ свете.

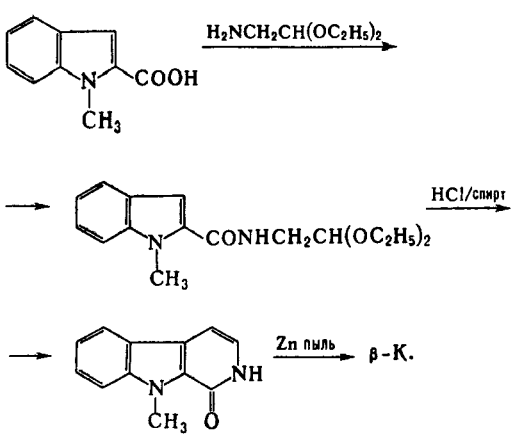


К. обладают ароматич. св-вами. Пара электронов атома N индольного ядра включена в общую ароматич. π-систему, поэтому этот атом лишен основных св-в. Основные св-ва К. обусловлены лишь пиридиновым атомом N. С минер. к-тами К. образуют соли, с CH_3I и $(CH_3)_2SO_4$ – соли четвертичных аммониевых оснований, к-рые под действием оснований легко превращаются в ангидрооснования. N-Алкилирование по индольиому атому N идет только после депротонирования его основаниями (δ-К. в эту р-цию не вступает). Ацилирование β-К. по Шоттену–Бауману идет по индольному атому N. Незамещенные К. устойчивы к перегонке в токе H_2 над цинковой пылью. Восстановление β-К. действием Na в спирте приводит к 1,2,3,4-тетрагидро-β-К. Окислит. расщеплению подвергается бензольное кольцо в производных β- и γ-К. С H_2O_2, надбензойной и надуксусной к-тами β- и δ-К. образуют N-оксиды по пиридиновому атому N. Нитрование К. приводит, как правило, к смеси мононитропроизводных с NO_2-группой в положениях 6 и 8. При действии амида Na на β-К. образуется 1-аминопроизводное.

Общий способ получения К.– взаимод. *о*-фенилендиамина с 2-, 3- или 4-хлорпиридином (метод Гребе–Ульмана), напр.:



Смесь α- и γ-К. получают термич. разложением 3-(2-азидофенил)пиридина; замещенные α-К.– циклизацией фенилгидразонов δ-кетонитрилов, конденсацией 2-аминоиндолов с β-дикарбонильными соед.; β-К.– взаимод. триптамина или триптофана с формальдегидом (аналогично методу Пикте–Шпенглера для синтеза изохинолинов) или из 1-метилиндол-2-карбоновой к-ты по схеме:



В природе наиб. распространены производные β-К. (норгармана), ядро к-рого основа алкалоидов гармина, гармана, гармалина и др. Производные β- и γ-К. гипотензивные лек. ср-ва, нейролептики, антидепрессанты, противогистаминные препараты.

Лит Кермак В., Мак-Кейд Дж., в кн.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 7, М., 1965, с. 185–262, Abramovitch R. A., Spenser I. D., в кн.: Advances in heterocyclic chemistry, ed. by A. R. Katritzky, v. 3, N. Y.–L., 1964, p. 79–207 *М. А. Юровская*

КАРБОНАТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ (от лат. carbo, род. падеж carbonis уголь), соли угольной к-ты. Существуют средние карбонаты (К.) с анионом CO_3^{2-} и кислые, или гидрокарбонаты (устар. бикарбонаты), с анионом HCO_3^-. К.– кристаллич. в-ва. Большинство средних солей металлов в степени окисления +2 кристаллизуется в гексагон. решетке типа кальцита или ромбич. типа арагонита.

Из средних К. в воде раств. только соли щелочных металлов, аммония и Tl(I). В результате значит. гидролиза

их р-ры имеют щелочную р-цию. Наиб. трудно раств. К. металлов в степени окисления +2 (см. табл.). Напротив, все гидрокарбонаты хорошо раств. в воде. При обменных р-циях в водных р-рах между солями металлов и Na_2CO_3 осадки средних К. образуются в тех случаях, когда их р-римость значительно меньше, чем соответствующих гидроксидов. Это имеет место для Ca, Sr и их аналогов, лантаноидов, Ag(I), Mn(II), Pb(II) и Cd(II). Остальные катионы при взаимод. с растворенными К. в результате гидролиза могут давать не средние, а основные К. или даже гидроксиды. Средние К., содержащие многозарядные катионы, иногда удается осадить из водных р-ров в присут. большого избытка CO_2.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КАРБОНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Свойство	Na_2CO_3	Tl_2CO_3	$CaCO_3$	$FeCO_3$	$ZnCO_3$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Гексагон.	Гексагон.	Гексагон.
Пространств. группа	$C2/m$	$I2/m$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$	$R\bar{3}c$
Т пл., °С	857	267	1327*		297 (с разл.)
C^0, Дж/(моль К)	112,3		83,5	83,3	80,0
ΔH^0, кДж/моль	– 1129,2	– 169,6	– 1206,6	– 738,2	– 818,0
S^0_{298}, Дж/(моль К)	135,0		91,7	95,4	82,4
Р-римость в воде, г в 100 г	50,15 (25 °С)	5,23 (18 °С)	0,0015 (25 °С)	0,0067 (20 °С)	0,001 (25 °С)

* Под давлением CO_2.

Хим. св-ва К. обусловлены их принадлежностью к классу неорг. солей слабых к-т. Характерные особенности К. связаны с их плохой р-римостью, а также термич. нестойкостью как самих К., так и H_2CO_3. Эти св-ва используются при анализе К., основанном либо на их разложении сильными к-тами и количеств. поглощении выделяющегося при этом CO_2 р-ром щелочи, либо на осаждении иона CO_3^{2-} из р-ра в виде $BaCO_3$. При действии избытка CO_2 на осадок среднего К. в р-ре образуется гидрокарбонат, напр.: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$. Присутствие гидрокарбонатов в прир. воде обусловливает ее временную жесткость (см. *Жесткость воды*). Гидрокарбонаты при легком нагр. уже при низких т-рах вновь превращаются в средние К., к-рые при нагр. разлагаются до оксида и CO_2. Чем активнее металл, тем выше т-ра разложения его К. Так, Na_2CO_3 плавится без разложения при 857 °С, а для карбонатов Ca, Mg и Al равновесные давления разложения достигают 0,1 МПа при т-рах соотв. 820, 350 и 100 °С.

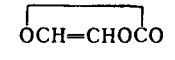
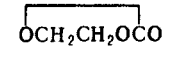
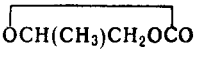
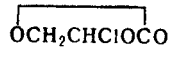
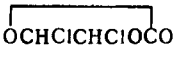
К. весьма широко распространены в природе, что обусловлено участием CO_2 и H_2O в процессах минералообразования. К. играют большую роль в глобальных равновесиях между газообразным CO_2 в атмосфере, растворенным CO_2 и ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} в гидросфере и твердыми солями в литосфере. Важнейшие минералы – кальцит $CaCO_3$, магнезит $MgCO_3$, сидерит $FeCO_3$, смитсонит $ZnCO_3$ и нек-рые др. (см. *Карбонаты природные*). *Известняк* состоит в осн. из кальцита или кальцитовых скелетных остатков организмов, редко из арагонита. Известны также прир. гидратированные К. щелочных металлов и Mg (напр., $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$), двойные К. [напр., доломит $CaMg(CO_3)_2$, трона $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$] и основные [малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, гидроцеруссит $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$].

Наиб. важны *калия карбонат*, *кальция карбонат* и *натрия карбонат*. Мн. прир. К. весьма ценные металлич. руды (напр., карбонаты Zn, Fe, Mn, Pb, Cu). Гидрокарбонаты выполняют важную физиол. роль, являясь буферными в-вами, регулирующими постоянство pH крови.

П М Чукуров

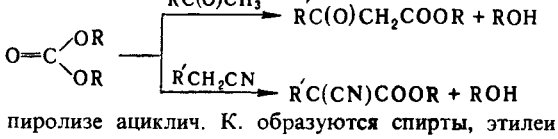
КАРБОНА́ТЫ ОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, сложные эфиры угольной к-ты. Средние ациклич. карбонаты (К.) бесцв. жидкости с эфирным запахом (см. табл.); не раств. или трудно раств. в воде, этаноле, диэтиламине, аммиаке, раств. в эфире, ацетоне, бутиламине, бензиламине; образуют азеотропные смеси с водой, спиртами, CCl_4, этиленхлоргидрином, гексаном, циклогексаном. Циклич. К. – жидкие или легкоплавкие твердые в-ва; раств. в воде, смешиваются с ароматич. углеводородами, спиртами, карбоновыми к-тами, ацетоном, хлороформом; не раств. в алифатич. углеводородах, CS_2; образуют азеотропные смеси с гликолями. В ИК спектрах К. имеют две сильные характеристич. полосы – при 1740–1860 $см^{-1}$ ($\nu_{C=O}$) и 1205–1290 $см^{-1}$ (ν_{C-O}).

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

Соединение		Т пл., °С	Т кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Ациклические карбонаты					
Диметилкарбонат	$(CH_3O)_2CO$	0,5	90,6	1,0702	1,3687
Метилэтилкарбонат	$(CH_3O)(C_2H_5O)CO$	– 55	107	1,0132	1,3780
Диэтилкарбонат	$(C_2H_5O)_2CO$	– 43	126,8	0,9751	1,3852
Дипропилкарбонат	$(C_3H_7O)_2CO$		167,8	0,9435	1,4008
Дибутилкарбонат	$(C_4H_9O)_2CO$		206	0,9251	1,4117
Диизобутилкарбонат	$[(CH_3)_2CHCH_2O]_2CO$		189,4	0,9137	1,4073
Метилфенилкарбонат	$(CH_3O)(C_6H_5O)CO$		212 215	1,5214	1,4975
Дифенилкарбонат	$(C_6H_5O)_2CO$	83	302	1,1215[a]	
Диэтилен*бис*-аллилкарбонат	$[CH_2=CHCH_2OC(O)OCH_2CH_2]_2O$		160-166[б]	1,143	1,4503
Циклические карбонаты					
Виниленкарбонат		20 21	162	1,3541[в]	1,4190
Этиленкарбонат		39	248	1,32118[г]	1,4190
Пропиленкарбонат		- 48,8	241,7	1,2057	1,4209
Монохлорэтиленкарбонат			212	1,5198[в]	1,4603
1,2-Дихлорэтиленкарбонат			178	1,5830[в]	1,4615

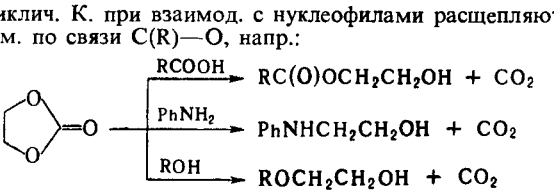
[a] При 87 °С [б] При 2 4 мм рт ст [в] При 25 °С [г] При 39 °С

По хим. св-вам К. – типичные *эфиры сложные*. Ациклич. К. в присут. к-т Льюиса алкилируют ароматич. углеводороды, с хлорбензолом при действии Na образуют трифенилкарбинол, реагируют с ацетиленом с образованием эфиров алкоксикарбоновых к-т. Нуклеофилы расщепляют их по связи C(O)—O, напр., при взаимод. с NH_3 образуются уретаны $NH_2C(O)OR$. Ациклич. К. используют для алкоксикарбонилирования по Клайзену:



При пиролизе ациклич. К. образуются спирты, этилен и CO_2.

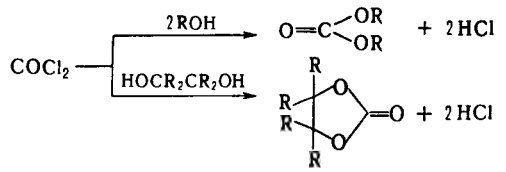
Циклич. К. при взаимод. с нуклеофилами расщепляются преим. по связи C(R)—O, напр.:



Исключение р-ция с NH_3 или алифатич. аминами, приводящая к $R_2NC(O)OCH_2CH_2OH$; виниленкарбонат в этой р-ции образует $R_2NC(O)OCH_2CHO$. Каталитич. гидрирование циклич. К. приводит к 1,2-гликолям и метанолу Диеновым

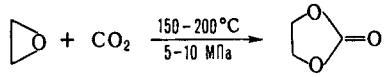
синтезом из виниленкарбоната получены *цис*-гликоли. Термокаталитич. распад пятичленных насыщенных циклич. К. в присут. щелочей приводит к образованию оксиранов или продуктов их изомеризации (альдегидов, кетонов) и полигидроксиалкенов. Гидролиз циклич. К. используют в произ-ве гликолей.

Получают К. взаимод. фосгена или эфиров хлормуравьиной к-ты со спиртами и фенолами при повыш. т-рах в присут азотистых оснований:



Они м. б. также получены гидроформилированием спиртов и фенолов в присут. соед. Cu и Pd и непосредственно из алкенов, напр при взаимод. последних с O_2 и CO_2 в присут. галогенидов и др соед. Cu.

Основной пром. способ синтеза циклич. К.– взаимод. оксиранов с CO_2 в присут. неорг. или орг. галогенидов, напр.:



Виниленкарбонат получают хлорированием этиленкарбоната с послед. отщеплением HCl. Каталитич. переэтерификация позволяет осуществить взаимные превращ. между низшими, высшими, циклич. и ациклич. К.

К.– р-рители природных и синтетич. смол, эфиров целлюлозы, электролиты, диспергаторы, вспениватели и эмульгаторы, экстрагенты аромагич. углеводородов из смесей с алифатическими, абсорбенты H_2S и CO_2 из газов, мономеры в пром-сти СК, волокон и пластмасс, исходные в-ва для синтеза гликолей, пластификаторов, лек. препаратов и ср-в защиты растений.

Кислые К. [алкил(арил)угольные к-ты] ROC(O)COOH существуют только в виде солей. Об эфирах ортоугольной к-ты см. *Ортоэфиры*. См. также *Пропиленкарбонат*, *Этиленкарбонат*.

Лит Коренькова О П , Кваша В Б , «Хим пром-сть», 1961, № 9, с 33(625) 38(630), Алкиленкарбонаты, Л , 1975, Общая органическая химия, пер с англ т 4, М , 1983 *А М Рыженков*

КАРБОНА́ТЫ ПРИРО́ДНЫЕ, класс минералов, солей угольной к-ты. Известно св. 120 К. п. Различают гидрокарбонаты, нормальные и сложные К. п., содержащие также анионы BO_3^{3-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, F^-, Cl^-.

К п минералы с щелочными, щел.-зем. металлами, а также с Fe и Mn, напр. магнезит $MgCO_3$, кальцит $CaCO_3$, сидерит $FeCO_3$, родохрозит $MnCO_3$; реже встречаются карбонаты Ba, Sr, Pb, Zn, Cu, напр. смитсонит $ZnCO_3$, стронцианит $SrCO_3$, церуссит $PbCO_3$. Существуют двойные К п преим. сочетания Ca с Mg, Ba, Na, K, Mn или Zn, напр. доломит $CaMg(CO_3)_2$, а также твердые р-ры, что связано с совершенным изоморфизмом $Mg^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}$, $Fe^{2+} \rightleftarrows Mn^{2+}$ или несовершенным Mg Mn, Mg Ca, Fe Ca, Sr Ca.

К п раств. в слабых к-тах, при нагр. разлагаются с выделением CO_2

Из К п. наиб применение находят: кальцит и доломит как строит материалы, слабощелочные реагенты, для получения Ca и его производных; исландский шпат (крупные прозрачные кристаллы кальцита) в спец. оптике; магнезит как огнеупорный материал и как источник техн. соед. Mg. Применение находит также прир. сода $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, к-рая вытесняет синтетическую, особенно в США. См. также *Известняк*

Лит Цветков А И , Вальяшихина Е П , Пилоян Г О , Дифференциальный термический анализ карбонатных минералов, М , 1964 Carbonates mineralogy and chemistry, Wash , 1982 (Reviews in mineralogy, v 11) *П П Смолин*

КАРБОНИЗА́ЦИЯ, 1) повышение содержания углерода в органическом в-ве, происходящее под действием тепла, света, ионизирующих излучений, ферментов, микроорганизмов. Наиб. изучена термич. К. (обугливание), нелетучие продукты к-рой часто наз. коксом. 2) Насыщение к.-л. р-ра диоксидом углерода. Применяется в содовом произ-ве, пивоваренном деле. 3) Внедрение диоксида углерода в молекулу орг. соед. по связи углерод водород или углерод металл (см. *Карбоксилирование*).

КАРБОНИЛИ́РОВАНИЕ, присоединение оксида углерода к молекуле орг. соединиения в присут. катализатора.

В р-цию, помимо CO, обычно вводят иенасыщенные соед. (ацетилены, олефины или их производные и др.) и иуклеофилы, содержащие подвижный атом H (вода, спирты, аммиак, меркаптаны и др.). Процесс, как правило, осуществляют в жидкой фазе в среде спирта, карбоновой к-ты, эфира, пиридина при 80–300 °C и 5–30 МПа. Кат.– чаще всего соли, карбонилы или др. комплексные соед. Co, Ni, Rh и Pd.

Взаимод. орг. в-в (гл. обр. ненасыщенных) с CO и H_2O иаз. гидрокарбонилированием. По этой р-ции из олефинов образуются карбоновые к-ты (1), а при использовании в качестве катализатора комплексов $Fe(CO)_5$ с основаниями спирты, из диенов – дикарбоновые к-ты (2), из ацетиленов – α,β-ненасыщенные карбоновые к-ты (3), из формальдегида – гликолевая к-та (4), из ацетальдегида – молочная (5):

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow RCH_2CH_2COOH \quad (1)$$
$$CH_2{=}CHCH{=}CH_2 + CO + H_2O \rightarrow HOOC(CH_2)_4COOH \quad (2)$$
$$RC{\equiv}CH + CO + H_2O \rightarrow RCH_2{=}CHCOOH \quad (3)$$
$$CH_2O + CO + H_2O \rightarrow HOCH_2COOH \quad (4)$$
$$CH_3CHO + CO + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)COOH \quad (5)$$

Р-ция с CO и спиртами, в результате к-рой образуются сложные эфиры (6 и 7), наз. алкоксикарбонилированием, напр.:

$$RCH{=}CH_2 + CO + R'OH \rightarrow RCH_2CH_2COOR' \quad (6)$$
$$RNO_2 + 3CO + R'OH \rightarrow RNHCOOR' + 2CO_2 \quad (7)$$

К важным р-циям, включающим взаимод. субстрата только с CO, относятся К. нитросоединений, в результате к-рого образуются изоцианаты (8), р-ция CO с метанолом с образованием в зависимости от используемого катализатора и условий процесса уксусной к-ты (9) или метилформиата (10) и К. метилацетата, приводящее к уксусному ангидриду (11):

$$RNO_2 + 3CO \rightarrow RNCO + 2CO_2 \quad (8)$$
$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH \quad (9)$$
$$CH_3OH + CO \rightarrow HCOOCH_3 \quad (10)$$
$$CH_3COOCH_3 + CO \rightarrow (CH_3CO)_2O \quad (11)$$

Взаимод. олефина с CO и O_2 (т. наз. окислительное К.) осуществляется с образованием ненасыщ. к-т 12):

$$RCH{=}CH_2 + CO + {}^1/_2O_2 \rightarrow RCH{=}CHCOOH \quad (12)$$

Механизм К. в присут. кобальтовых катализаторов часто такой же, как при *гидроформилировании*. В случае использования соед. Rh на промежут. стадии образуется комплекс катализатора с CO.

К. широко применяют в пром-сти, гл. обр. для получения с высокими выходами (до 99%) уксусной к-ты из метанола с использованием родиевых или кобальтовых катализаторов, а также спиртов из олефинов на катализаторе на основе карбонила Fe. Перспективно получение уксусного ангидрида из метанола и пропионовой к-ты из этилена с применением соотв. родиевых и палладиевых катализаторов. О К. олефинов см. также *Коха Хаафа реакция*.

Мн. процессы К. разработаны В. Реппе в 1939–45.

Лит Фальбе Ю , Синтез на основе окиси углерода, пер с нем , Л , 1971, Лапидус А Л , Пирожков С Д , в кн Итоги науки и техники Кинетика и катализ, т 7, М , 1980, с 58 112, Лапидус А Л [и др], в кн Итоги науки и техники Технология органических веществ, т 13, М , 1987 *А Л Лапидус*

КАРБОНИЛФТОРИ́Д (дифторангидрид угольной к-ты, дифторфосген) COF_2, мол. м. 66,01; бесцв. газ с резким запахом; т. пл. – 114 °C, т. кип. – 83,1 °C; d^{83} 1,139; $t_{крит}$ 14,7 °C. Легко реагирует с нуклеофилами, напр.:

$$COF_2 \xrightarrow{ROH} ROCOF \xrightarrow{ROH} (RO)_2CO$$

$$COF_2 \xrightarrow{R_2NH} R_2NCOF \xrightarrow{R_2NH} R_2NCONR_2$$

Действие CsF на К. приводит к образованию малоустойчивых солей CF_3OCs, к-рые используют для введения группы CF_3O в молекулы орг. и неорг соединений С фторолефинами К. в присут. аниоиа F^- дает последовательно фторангидриды и кетоны, напр.:

$$COF_2 \xrightarrow{CF_3CF=CF_2} (CF_3)_2CFCOF \xrightarrow{CF_3CF=CF_2} [(CF_3)_2CF]_2CO$$

Получают К. взаимод. фосгена с NaF в ацетонитриле или со SbF_5, р-цией CO с F_2, действием SO_3 иа CF_2Br_2 в присут. солей Hg Используют в синтезе фторорг. соединений. ПДК 2,5 мг/м³. *Е М Рохлин*

КАРБОНИ́ЛЫ МЕТА́ЛЛОВ, соед. металлов с оксидом углерода. Известны для большинства переходных металлов. Наиб изучены К.м. VI–VIII групп В молекулах К.м группы CO связаны с атомом металла через атомы С: электронная пара от атома С передается атому металла, образуя σ-связь, а *d*-электроны металла переходят на вакантные разрыхляющие π*-орбитали CO (π-связь) За редким исключением металл координирует такое число групп CO, чтобы его электронная оболочка достраивалась до оболочки стоящего за ним благородного газа. При этом принимают, что CO является доиором двух электронов, а металл находится в нулевой степени окисления (в нейтральных К.м)

К.м могут быть одноядерными (содержат 1 атом металла), напр $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, и многоядерными, напр. $Re_2(CO)_{10}$, $MnRe(CO)_{10}$, $Rh_6(CO)_{16}$. В многоядерных К.м. (карбонильных кластерах) атомы металла (или металлов) связаны между собой непосредственно и во мн случаях также с помощью мостиковых групп CO. Существуют ионные карбонилы карбонилметаллат-анионы, иапр $[Mn(CO)_5]^-$, $[Fe_3(CO)_{11}]$, и карбонилметалл-катионы, напр. $[Mn(CO)_6]^+$. Различают гомолигандные К м., содержащие в качестве лигандов только группы CO, и гетеролигандные (напр , карбонилгидриды, карбонилгалогениды), к-рые фактически являются продуктами замещения части групп CO в гомолигандных К м на др лиганды

Большинство К м – легколетучие, легкоплавкие кристаллич в-ва, $M(CO)_5$, где M Fe, Ru, Os, и $Ni(CO)_4$ жидкости К м , за исключением $V(CO)_6$, диамагнитны Молекула $Ni(CO)_4$ имеет конфигурацию тетраэдра, $M(CO)_6$, где M = Cr, Mo, W, V,–октаэдра, $Fe(CO)_5$ тригональной бипирамиды

К м раств в орг р-рителях, однако р-римость отдельных многоядерных соед , напр $Ru_3(CO)_{12}$ и $Rh_6(CO)_{16}$, крайне мала При нагр К м разлагаются на CO и металл Нек-рые К м обладают высокой токсичностью, особенно ядовиты $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_5$

В ИК спектрах имеются характеристич полосы 1800–2200 $см^{-1}$ (валентные колебания групп CO)

Группы CO в К м могут замещаться на др лиганды (L) фосфины, фосфиты, амины, изонитрилы, непредельные орг соед и др , напр

$$Cr(CO)_6 + L \rightarrow [Cr(L)(CO)_5] + CO$$
$$Fe(CO)_5 + CH_2{=}CHCH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [Fe(\eta\text{-}C_4H_6)(CO)_3] + 2CO$$

Р-ции замещения используют для синтеза гетеролигандных К м , включая металлоорг соед разл типов.

К м окисляются к-тами, галогенами, O_2, H_2O_2, хлораминами и др Так, $M_2(CO)_{10}$, где M Mn, Re, при нагр с HNO_3 или H_2SO_4 дают соответствующие соли При взаимод с галогенами образуются карбонилгалогениды или галогениды металлов, напр

$$Mn_2(CO)_{10} + Hal_2 \rightarrow 2[Mn(Hal)(CO)_5]$$
$$2Cr(CO)_6 + 3Cl_2 \rightarrow 2CrCl_3 + 12CO$$

Многие К м легко окисляются на воздухе К м реагируют с щелочными металлами или с их гидроксидами, давая карбонилметаллат-анионы, напр

$$M(CO)_6 + 2Na \rightarrow Na_2[M(CO)_5] + CO$$

M Cr, Mo, W

При действии оснований К м. диспропорционируют:

$$3Mn_2(CO)_{10} + 12L \rightarrow 2[Mn(L)_6][Mn(CO)_5]_2$$

L пиридин, пиперидин и др амины

К.м получают взаимод CO с металлами (Fe, Ni, Co) либо с их солями или др соед. в присут. восстановителей (H_2, Zn, Mg, Na, алюминийорг. соед., реактивы Гриньяра, комплексные гидриды металлов и др). Карбонилы нек-рых металлов (напр , Cu, Ag, Pd и Pt) синтезируют путем соконденсации паров металла с твердым CO.

К.м. используют для получения металлич порошков, покрытий, монолитных форм; как катализаторы и инициаторы хим процессов [гидрирование, гидроформилирование, гидрокарбоксилирование, полимеризация, изомеризация и диспропорционирование олефинов (метатезис), конверсия водяиого газа и др], для получения металлоорг. соединений. Карбонилы Mn антидетонатор моториых топлив См. также *Железа карбонилы, Кобальта карбонилы, Марганца карбонилы, Никеля тетракарбонил, Хрома карбонилы* О карбонилах W и Mo см соотв *Вольфрам* и *Молибден*.

Лит Соколик Р А, в кн Методы элементоорганической химии Типы металлоорганических соединений переходных металлов, под общ ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, кн 1, М , 1975, с 19–161, Сыркин В Г , Карбонилы металлов, М , 1983 *Л В Рыбин*

КАРБОНИ́ЛЬНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат карбонильиую группу C=O Один из наиб распространенных типов иеорг. и орг в-в. К ним относятся, напр , CO, CO_2, карбонаты, мочевина. Однако под К с в узком смысле понимают лишь *альдегиды* и *кетоны*, а также (в меньшей степени) *карбоновые кислоты* и их производные В этих соед наиб полио проявляются характерные св-ва карбонильной группы, к-рые связаны с ее полярностью (μ 7,7 10^{-30} Кл м) и обусловлены резонаисом: $C{=}O \leftrightarrow C^+{-}O^-$ Длина связи C=O 0,123 нм, энергия 692–733 кДж/моль Группа C=O – электроноакцепторный заместитель, обладает отрицат индукционным и мезомерным эффектами Карбонильный атом С имеет sp^2-гибридизацию и связь C=O находится в одной плоскости с двумя σ-связями углерода, углы между ними близки к 120°.

К.с. высоко реакционноспособны Группа C=O способна восстанавливаться до спиртовой или метиленовой группы Из-за наличия частичного положит заряда на атоме С К с присоединяют разл нуклеофилы, напр амины, металлоорг соед , вступают в р-ции электроф замещения в ароматич кольце Р-ции с нуклеофилами часто сопровождаются дальнейшим отщеплением воды с образованием производиых К с , напр гидразонов, шиффовых оснований В случае производных карбоновых к-т RCOX р-ция с нуклеофилом может привести к продукту замещения X на остаток нуклеофила

Частичный отрицат заряд на карбонильном атоме О способствует р-циям с протонными и апротонными к-тами, образующиеся при этом карбоксоний-катионы реагируют с нуклеофилами легче, чем К с (кислотный катализ) Если группа C=O связана с гетероатомом, несущим неподеленную пару электронов, напр в карбоновых к-тах и их производных, то р-ции по этой группе с нуклеофилами могут затрудняться, а с электрофилами (к-тами) облегчаться

Благодаря подвижиости атомов Н у соседнего с карбонильной группой атома С (α-С-атома) К с сравнительно легко, в особенности при катализе к-тами или основаниями, переходят в енольную форму Енолизация или образование *енолят-аниона* первая стадия мн важных р-ций К с , где они выступают в качестве С-нуклеофильных реагентов К таким р-циям относятся галогенирование по α-С-атому, альдольная и кротоновая конденсации, присоединение к активир кратным связям (см *Михаэля реакция*) и др

К К с принадлежат мн прир в-ва, выполняющие важные ф-ции в живых организмах Многие К с получают в пром-сти гл обр оксосинтезом, окислением углеводородов, дегидрированием или окислит дегидрированием спиртов К с широко применяют как полупродукты основного и тонкого орг синтеза, р-рители, полимеры, лек препараты и др. *М Г Виноградов*

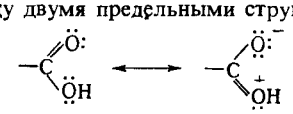
КАРБО́НИЯ ИО́НЫ, см. *Карбкатионы.*

КАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, орг. соед., содержащие карбоксильную группу COOH. По кол-ву этих групп различают одно-, двух- и многоосновные к-ты (см. также *Дикарбоновые кислоты*). Могут содержать Hal, а также группы NH_2, C=O, OH (соотв. *галогенкарбоновые кислоты, аминокислоты, альдегидо- и кетокислоты, оксикислоты*). Алифатич. к-ты, у к-рых число атомов C в молекуле больше 6, относят к *высшим жирным кислотам.*

По номенклатуре ИЮПАК, к-ты называют, выбирая за основу наиб. длинную цепь, содержащую группу COOH, и добавляя к назв. соединения-основы окончание «овая» и слово «к-та»; атому C карбоксильной группы приписывают номер 1, напр. $CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)COOH$ – 2-метилгептановая к-та. Часто к назв. соединения-основы добавляют слова «карбоновая к-та», напр. $C_6H_{11}COOH$ – циклогексанкарбоновая к-та. При использовании этого способа наименования в алифатич. ряду атом C карбоксильной группы в нумерацию цепи не включается. Мн. к-ты имеют тривиальные названия (см. табл.).

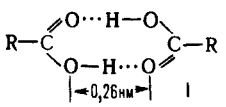
В своб. состоянии к-ты находятся в плодах нек-рых растений, крови, выделениях животных; они входят в состав жиров, эфирных и растит. масел, восков. Важную роль К. с. играют в *об.мене веществ.*

Свойства. Карбоксильная группа имеет строение, промежуточное между двумя предельными структурами:



Группа планарна; длина связи C=O в разл. к-тах составляет 0,118–0,126 нм, связи C—O – 0,121–0,137 нм; угол OCO 118–125,5°; μ 5,4·10⁻³⁰ Кл·м.

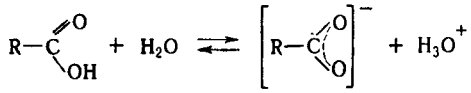
В твердом и жидком состоянии к-ты в результате возникновения водородных связей образуют устойчивые циклич. димеры (ф-ла I).



Атомы, образующие цикл, лежат практически в одной плоскости, а водородные связи (энергия 29 кДж/моль) почти линейны. В р-рах к-т в инертных р-рителях существует равновесие между мономером и димером. В водных р-рах к-ты образуют ациклич. димеры.

Насыщ. неразветвленные к-ты до C_9 и разветвленные до C_{13} – жидкости, высшие – твердые в-ва. Т-ры плавления четных гомологов выше, чем ближайших нечетных. Высокие т-ры кипения и плавления к-т по сравнению с соед. с близкой мол. массой, но не содержащими группы COOH, обусловлены их димеризацией. Для неразветвленных насыщ. к-т, начиная с C_5, $\Delta H^0_{обр}$ линейно связана с числом атомов углерода: $-\Delta H^0_{обр} = 458{,}8 + 25{,}5n$ кДж/моль, где n – число CH_2-групп в молекуле к-ты. Расчетная $\Delta H^0_{обр}$ группы COOH – 149,6 кДж/моль.

Важнейшее св-во к-т – их способность к диссоциации (ионизации) в водном р-ре с образованием стабилизир. карбоксилатного аниона и катиона гидроксоиния:



Величина pK_a большинства алифатич. к-т ок. 4,8. Электроноакцепторные заместители, в т. ч. кратные связи, стабилизирующие карбоксилатный анион, увеличивают кислотность, электронодонорные снижают ее, однако в значительно меньшей степени. Влияние заместителя быстро падает по мере его отдаления от группы COO^-. К-ты C_1–C_3 смешиваются с водой во всех соотношениях, с ростом цепи р-римость падает.

ИК спектры к-т характеризуются след. полосами поглощения ν (в $см^{-1}$):

3550–3500 ... своб. группа OH
3300–2500 ... связанная водородной связью группа OH
1725–1700 ... группа CO насыщ. алифатич. к-т
1715–1690 ... группа CO α, β-непредельных к-т
1700–1680 ... группа CO ароматич. к-т
1680–1650 ... группа CO к-т с внутримол. водородной связью
1610–1550.... } анион COO^- в солях к-т
1420–1335.... }

В УФ спектре к-т имеются слабые полосы $n \to \pi^*$-перехода при 200–210 нм и более сильные полосы $\pi \to \pi^*$-перехода при 210–220 нм в случае α, β-ненасыщ. к-т. Спектры ЯМР характеризуются хим. сдвигом протона карбоксильной группы при δ 10,5–12 м. д.

К. к. образуют твердые соли RCOOM. Na- и K-соли хорошо раств. в воде и хуже, чем исходные к-ты, в орг.

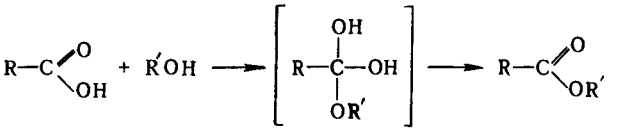
СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Формула	Название		Т пл., °C	Т кип., °C	d_4^{20}	n_D^{20}	K_a 10^5 (25 °C)
	ИЮПАК	тривиальное					
HCOOH	Метановая	Муравьиная	8,3	100,8	1,2201	1,3719	17,7
CH_3COOH	Этановая	Уксусная	16,75	118,1	1,0492	1,3730	1,75
CH_3CH_2COOH	Пропановая	Пропионовая	– 20,8	141,1	0,9942	1,3802	1,34
$CH_3(CH_2)_2COOH$	Бутановая	Масляная	От – 5 до – 8	163,7	0,9583	1,3981	1,54
$CH_3(CH_2)_3COOH$	Пентановая	Валериановая	– 34,5	185,4	0,9394	1,4081	1,56
$CH_3(CH_2)_4COOH$	Гексановая	Капроновая	От 3,4 до 3,9	205	0,9276	1,4138	1,40
$CH_3(CH_2)_5COOH$	Гептановая	Энантовая	От 7 до 10	223	0,9184	1,4230	1,42
$CH_3(CH_2)_6COOH$	Октановая	Каприловая	16 16,7	237	0,9088	1,4280	
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Додекановая	Лауриновая	43,6 44,5	298,9	0,8690[a]	1,4304[a]	
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Тетрадекановая	Миристиновая	53,5 54,4	198[б]	0,8589[a]	1,4310[a]	
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Гексадекановая	Пальмитиновая	62 64	215[б]	0,8414[a]	1,4219[a]	
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Октадекановая	Стеариновая	69,2 69,9	232[в]	0,8390[г]	1,4296[г]	
$(CH_3)_2CHCOOH$	2-Метилпропановая	Изомасляная	47	154,4	0,9460	1,3930	1,44
$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	3-Метилбутановая	Изовалериановая	29	176,5	0,9308	1,4053	1,68
$(CH_3)_3CCOOH$	2,2-Диметилпропановая	Пивалиновая, триметилуксусная	35	163,7	0,9050[a]		0,89
$C_4H_9(C_2H_5)CHCOOH$	2-Этилгексановая	α-Этилгексановая		223 225	0,9000	1,4260	
$CH_2{=}CHCOOH$	Пропеновая	Акриловая	12,1	140,9	1,0511	1,4224	5,6
$CH_2{=}C(CH_3)COOH$	2-Метилпропеновая	Метакриловая	16	160,5	1,015	1,4314	
$CH_3CH{=}CHCOOH$	*транс*-2-Бутеновая	Кротоновая	71,4	184,7	0,964[г]	1,4228[г]	2,04
$HC{\equiv}CCOOH$	Пропиновая	Пропиоловая	9	144	1,138	1,4306	1440
$CH_3C{\equiv}CCOOH$	2-Бутиновая	Тетроловая	77 78	203	1,139	1,4315[г]	222
C_6H_5COOH	Бензолкарбоновая	Бензойная	122,3	249,2			6,46

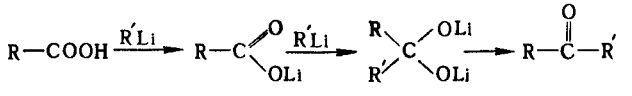
[a] При 50 °C [б] При 60 °C. [в] При 80 °C [г] При 15 °C [д] При 15 мм рт. ст.

р-рителях. Соли к-т от C_{11} и выше наз. *мылами*. При действии галогенангидридов неорг. к-т ($POCl_3$, PCl_5, PCl_3, $SOCl_2$) К к. образуют галогенангидриды, при дегидратации – ангидриды.

Атака нуклеоф. агента на атом С карбоксильной группы лежит в основе превращ. к-т во мн. производные (эфиры, амиды, тиоэфиры, гидразиды и др.), а также р-ций с металлоорг. соед. и процессов восстановления, напр.:



При образовании эфиров увеличение электрофильности карбонильного атома С достигается катализом ионами H^+ или предварит. превращением к-т в производные. Кислотный катализ осуществляется неорг. к-тами, сульфокислотами, катионитами, BF_3 и др. В качестве производных используют галогенангидриды и ангидриды к-т, а также реакционноспособные промежуточные соед., получаемые in situ: О-ацилизомочевины (при действии на к-ты карбодиимидов), ацилимидазолиды (при действии N,N'-карбонилдиимидазола), N-ацилтиопиридины (при действии дипиридилсульфида и трифенилфосфина), N-ацилпиридиниевые соли (при действии N-галогенпиридиниевых солей) и др. Металлоорг. соед. реагируют с к-тами с образованием на первой стадии солей. Р-ция Li-соли с литийорг. соед. важный метод синтеза кетонов:



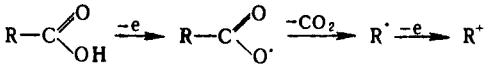
Магнийорг. соед. реагируют с солями только в жестких условиях, образуя, как правило, третичные спирты.

Восстановление к-т приводит к альдегидам и далее к первичным спиртам. Избират. превращение к-т в альдегиды достигается действием Li в метиламине, где образующийся альдегид защищается р-рителем в виде азометина:

$$RCOOH \xrightarrow{Li,CH_3NH_2} RCH{=}NCH_3 \xrightarrow{H_3O^+} RCHO$$

Др. методы восстановления до альдегида требуют превращ. к-т в их производные. Так, хлорангидриды восстанавливаются до альдегидов на Pd-катализаторах (*Розенмунда реакция*), хлорангидриды и ангидриды, в т. ч. смешанные, действием $Na_2Fe(CO)_4$, иминохлориды – хлористым оловом, арилсульфонилгидразиды ароматич. к-т – термич. разложением в присут. Na_2CO_3, разл. гетероциклич. производные к-т, напр. иодалкилаты оксазолинов, действием $NaBH_4$. Борогидриды не восстанавливают к-ты, а $LiAlH_4$ восстанавливают их в спирты.

При одноэлектронном окислении к-т происходит их декарбоксилирование, приводящее к радикалам и далее к карбкатионам:



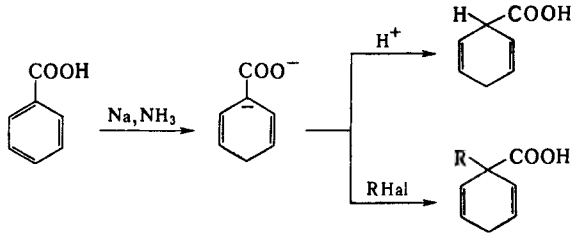
В зависимости от условий при превращ. радикалов и карбкатионов образуются разл. продукты: алканы, алкены, алкилгалогениды (см. *Декарбоксилирование, Бородина Хунсдиккера реакция, Кольбе реакции*).

Электроноакцепторные св-ва группы COOH (константа Тафта $\sigma^* = 2{,}1$) проявляются в избират α-галогенировании насыщ. к-т:

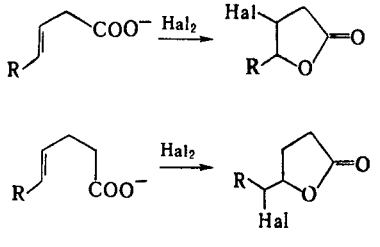
$$RCH_2COOH \xrightarrow[Hal_2,P]{} RCHCOOH \quad (Hal)$$

Наряду с прямым галогенированием в присут фосфора и его производных (*Гелля Фольгарда Зелинского реакция*) используется также взаимод. с N-хлор- и N-бромсукцинимидами и иодирование в присут. $SOCl_2$. При свободнорадикальном хлорировании в сильнокислой среде к-т от C_4 и выше образуются преим. продукты хлорирования по атому С-4.

Отрицат. мезомерный эффект группы COOH (константы Гаммета $\sigma_м = 0{,}37$, $\sigma_п = 0{,}45$) дезактивирует бензольное кольцо ароматич. к-т, вследствие чего не удается провести их алкилирование и ацилирование. Галогенирование ароматич. к-т приводит к *мета*-производным. Ароматич. к-ты легко восстанавливаются металлами в жидком NH_3, образуя дианион, протонируемый и алкилируемый по α-положению, напр.:



В аналогичных условиях восстанавливаются двойные связи α, β-непредельных к-т. К. к. с несопряженными двойными связями восстанавливаются каталитически. Особая р-ция β, γ- и γ,δ-ненасыщ. к-т – галолактонизация, т. е. образование галогензамещенных лактонов:



Получение. В пром-сти иаиб. распространены окислительные и гидролитич. методы, а также гидрокарбонилирование. Окисление в присут. солей Co, Mn, Fe, Ni, Ce применяют, напр., при получении к-т из альдегидов, уксусной к-ты из бутана, бензойной к-ты из толуола. Гидрокарбонилирование (гидрокарбоксилирование) проводят присоединением CO и H_2O к алкенам, алкинам, арил(алкил)галогенидам и тозилатам ароматич. и алифатич. спиртов под давлением в присут. катализаторов – комплексов Ph_3P с солями Pd, π-аллильных комплексов Ni либо действием карбонилов Ni или Co, напр.

$$R{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{Ni(CO)_4,H_2O} R{-}CH(CH_3){-}COOH$$

См. также *Карбонилирование, Коха Хаафа реакция*.

Для получения высших жирных к-т используют гидролиз животных жиров и растит масел, для получения ω-галогенкарбоновых к-т гидролиз трихлорметильной группы продуктов теломеризации олефинов и CCl_4. Применяется также щелочное плавление спиртов, получаемых оксосинтезом (до C_{10}):

$$RCH_2OH \xrightarrow{NaOH,\ 250\text{–}350^\circ C} RCOOH + 2H_2$$

Уксусную и масляную к-ты получают *брожением*.

Для препаративного синтеза к-т используют окисление первичных спиртов и альдегидов. Окислители – соед. Cr, Mn, в т. ч. солюбилизированный краун-б-эфиром $KMnO_4$ в бензоле «пурпурный бензол», кислород в присут. катализа-

торов (соли Co, Fe, Ce) или без них, HIO_4 и ее соли, $NaClO_4$, система $RuO_2 + KIO_4$, а также электрохим. окисление.

К. к. могут быть получены также окислением арилметилкетонов, алкенов, алкинов, напр.:

$$ArCOCH_3 \xrightarrow{Tl(NO_3)_3} ArCH_2COOH$$

$$RCH{=}CHR' \xrightarrow{KMnO_4 - NaIO_4} RCOOH + R'COOH$$

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{Tl(NO_3)_3} RCOOH$$

Их также синтезируют *карбоксилированием* металлоорг. соед. или действием CO_2 на алкилиденфосфораны (илиды фосфора):

$$RR'C{=}PPh_3 \xrightarrow{CO_2} RR'CHCOOH$$

Гидролиз эфиров, амидов, нитрилов и др. производных к-т является как самостоят. методом получения к-т, так и составной частью мн. методов их синтеза, в т. ч. синтезов с эфирами малоновой и ацетоуксусной к-т, р-ции Реформатского. Классич. гидролиз эфиров включает разрыв О-ацильной связи под действием щелочи или к-ты. Более мягкие и избират методы гидролиза эфиров – О-алкильное расщепление их метиловых эфиров с помощью Li в ДМФА, этантиолята Li, NaCN в гексаметаполе, BF_3 в CH_2Cl_2 и др. Амиды более устойчивы к гидролизу, чем эфиры, но легко гидролизуются с помощью H_2O_2 в щелочной среде или нитрит-иона в кислой.

К. к. получают также введением в орг. молекулу α-карбоксиалкильной CH_2COOH или карбоксиалкилиденовой $=CHCOOH$ групп. К этим методам относятся классич. синтезы на основе производных малоновой и ацетоуксусной к-т и р-ции производных уксусной к-ты. Превращ. диэтилового эфира малоновой к-ты в анион под действием оснований и его алкилирование галогеналкилами приводит к эфирам замещенных малоновой к-ты, деалкоксикарбонилирование и гидролиз к-рых дает к-ты:

$$CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOC_2H_5,\ RHal} RCH(COOC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow RCH_2COOH$$

Применение диизопропиламида лития и др. аналогичных амидов позволило получать устойчивые дианионы монокарбоновых к-т и непосредственно вводить группу $-CH_2COOH$:

$$CH_3COOH \xrightarrow{LiN[CH(CH_3)_2]_2} \overset{-}{C}H_2COO^- \xrightarrow{RHal} RCH_2COOH$$

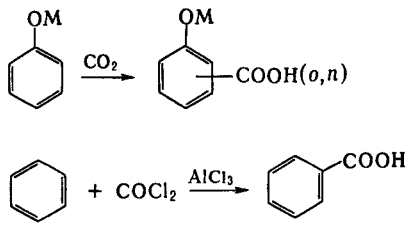
Др. способ введения этой группы р-ции эфиров α-галогенкарбоиовых к-т с карбонильными соед. в присут. Zn или с алкилиденфосфораном и послед. гидролиз (см. *Реформатского реакция*, *Виттига реакция*). Используют также радикальное присоединение эфиров к-т к алкенам или аренам в присут пероксидов, напр

$$RCH{=}CH_2 + R'CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{(mpem\text{-}C_4H_9O)_2}$$

$$\rightarrow RCH_2CH_2\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5$$

Для получения к-т из кетонов используют *Байера Виллигера реакцию*, *Галоформную реакцию*, из альдегидов *Канниццаро реакцию* К-ты синтезируются с помощью перегруппировок и р-ций конденсации (см. *Дарзана реакция*, *Кнёвенагеля реакция*, *Михаэля реакция*, *Перкина реакция*, *Фаворского реакции*)

Имеется неск. методов, применяемых только для синтеза ароматич К к., напр. карбоксилирование фенолятов металлов (*Кольбе – Шмитта реакция*) и р-ция Фриделя – Крафтса с использованием фосгена:



Разработаны спец. методы превращ. к-т в высшие гомологи, напр. *Арндта – Айстерта реакция*, и перевод в низший гомолог:

$$RCH_2COOH \rightarrow RCH_2COPh \rightarrow RCH_2\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}Ph \rightarrow RCOOH$$

Определение. Качеств. анализ основан на определении pH водных или водио-спиртовых р-ров, выделении к-тами CO_2 из р-ров $NaHCO_3$, образовании нерастворимых солей Pb и Ag. Цветная р-ция – превращ. К. к. в гидроксамовые к-ты и образоваиие окрашенных гидроксаматов Fe. К-ты образуют ряд производных с четкой т-рой плавления, применяемых для их идентификации (анилиды, фенациловые эфиры, уреиды, соли S-бензилизотиурония, гидразиды). Методы количеств. анализа включают водное и неводное титрование, определение активного водорода, напр. методом Церевитинова, превращ. в гидроксамовые к-ты и их колориметрич. определение, этерификацию метанолом и определение кол-ва выделившейся воды реактивом Фишера, декарбоксилирование и определение выделившегося CO_2. Широко используются тонкослойная и газожидкостная хроматографии.

Применение. К-ты исходные соед. для получеиия промежут. продуктов орг. синтеза, в частности кетенов, галогенангидридов, виниловых эфиров, галогеикислот. Соли К. к. и щелочных металлов применяют как мыла, эмульгаторы, смазочные масла; соли тяжелых металлов – сиккативы, инсектициды и фунгициды, катализаторы. Эфиры к-т – пищ. добавки, р-рители; моно- и диэфиры гликолей и полигликолей пластификаторы, компоненты лаков и алкидных смол; эфиры целлюлозы – компоненты лаков и пластмассы. Амиды к-т эмульгаторы и флотоагенты.

Об индивидуальных к-тах см., напр., в ст. *Акриловая кислота*, *Бензойная кислота*, *Масляная кислота*, *Муравьиная кислота*, *Уксусная кислота*.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т 4, М., 1983, с. 11 137; The chemistry of carboxylic acids and esters, ed. by S. Patai, L., 1969; The chemistry of acid derivatives, ed. by S. Patai, pt 1 2, N.Y., 1979.

Д. В. Иоффе

КАРБОПЛАСТЫ, то же, что *углепластики*.

КАРБОРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ, имеют в основной или боковой цепи макромолекулы *клозо-*, *нидо-* или *арахно*-карборановые группы (см. *Карбораны*). Наиб. полно изучены полимеры, содержащие икосаэдрич. дикарба-*клозо*-карборановые группы, т. е. остатки *о-*, *м-* и *п*-карборанов (12). Известиы карборансодержащие полисилоксаны, сложные полиэфиры, полиамиды, полифенилены, феноло-формальд. и эпоксидные смолы и др.

В зависимости от хим. строения К. п. прозрачные вязкие жидкости или твердые в-ва (эластомеры, порошки, волокнистые в-ва). При введении объемистых карборановых групп в макромолекулы разл. классов полимеров у последних, как правило, повышаются р-римость и термостойкость вследствие образования трехмерных структур с прочными связями B – B, B – O – B и B – C.

Получают К. п. обычными методами синтеза полимеров, используя в осн. карбораны, имеющие одну ненасыщенную или две функц. группы (напр., NH_2, OH, NCO, COCl, COOH). Практич. применение нашли карборансодержащие полисилоксаны, выпускаемые в США под назв. «дексил»

Они сочетают высокую термостойкость (до 500 °С) с очень хорошей огнестойкостью (кислородный индекс 62). Их используют как высокополярные фазы в газовой хроматографии. На основе карборансодержащих полисилоксанов и феноло-формальд. смол созданы клеевые композиции, способные длительно работать при 500 °С. К. п можно использовать как термостойкие покрытия, смазки, способные выдерживать облучение при высоких т-рах, стойкие к абляции материалы и связующие для армированных пластиков, для изготовления ракетного топлива и углеродопластов.

Лит Граймс Р Н , Карбораны, пер с англ , М , 1974, Коршак В В , Замятина В А , Бекасова Н И , Борорганические полимеры, М , 1975, Бекасова Н И , «Успехи химии», 1984, т 53, в 1, с 107 34, Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред В В Коршака, М , 1988, с 60 74

Н И Бекасова

КАРБОРА́НЫ (карбабораны), соед. общей ф-лы $C_nB_mH_{n+m}$, где $n = 1-6$ (обычно 1 или 2), $m = 3-10$; молекулы имеют структуру полиэдров, в вершинах к-рых находятся атомы В и С, связанные с атомами Н. Различают *клозо-*, *нидо-* и *арахно*-К. Первые имеют закрытую структуру слегка искаженных тригональной бипирамиды, октаэдра, икосаэдра и др (нек-рые из них даны на рис. 1, *а–и*) *Нидо-* и *арахно*-К. имеют структуры с открытыми плоскостями (те же полиэдры, но соотв. без одной или без двух вершин), напр. квадратной или пентагональной пирамиды, фрагментов икосаэдра (рис. 1, *к–н*). Известны икосаэдрич. изомерные гетерокарбораны, напр. 1,2-, 1,7- и 1,12-$HCB_{10}H_{10}Э$, в к-рых в одной из вершин находится атом Э = P, As и др. Координац. числа атомов С и В в К. 4–7. Молекулы К. электронодефицитны, содержат кластерные группировки из атомов В, мостиковые двухэлектронные трехцентровые связи В—Н—В.

К. относятся к замещенным боранам. В их назв. сначала указывают атомы С, их положение в вершинах полиэдров обозначают араб. цифрами, число – с помощью греч. множительных префиксов; затем указывают тип структуры (*клозо*, *нидо* и *арахно*), префикс перед словом «бораи» соответствует общему числу атомов В и С; число атомов Н приводится в скобках в конце названия. Напр.: 1,5-дикарба-*клозо*-пентаборан(5) и 1,7-дикарба-*клозо*-додекаборан(12) (рис. 1,*а* и 1,*з*), 6,8-дикарба-*арахно*-нонаборан(13) (рис. 1,*н*). Назв. ионов К. оканчиваются словом «борат».

К.– летучие бесцв. жидкости или твердые в-ва; раств. в орг. р-рителях и, как правило, не раств. в воде. Высшие К. ($m = 10$) устойчивы к гидролизу и на воздухе, нетоксичны.

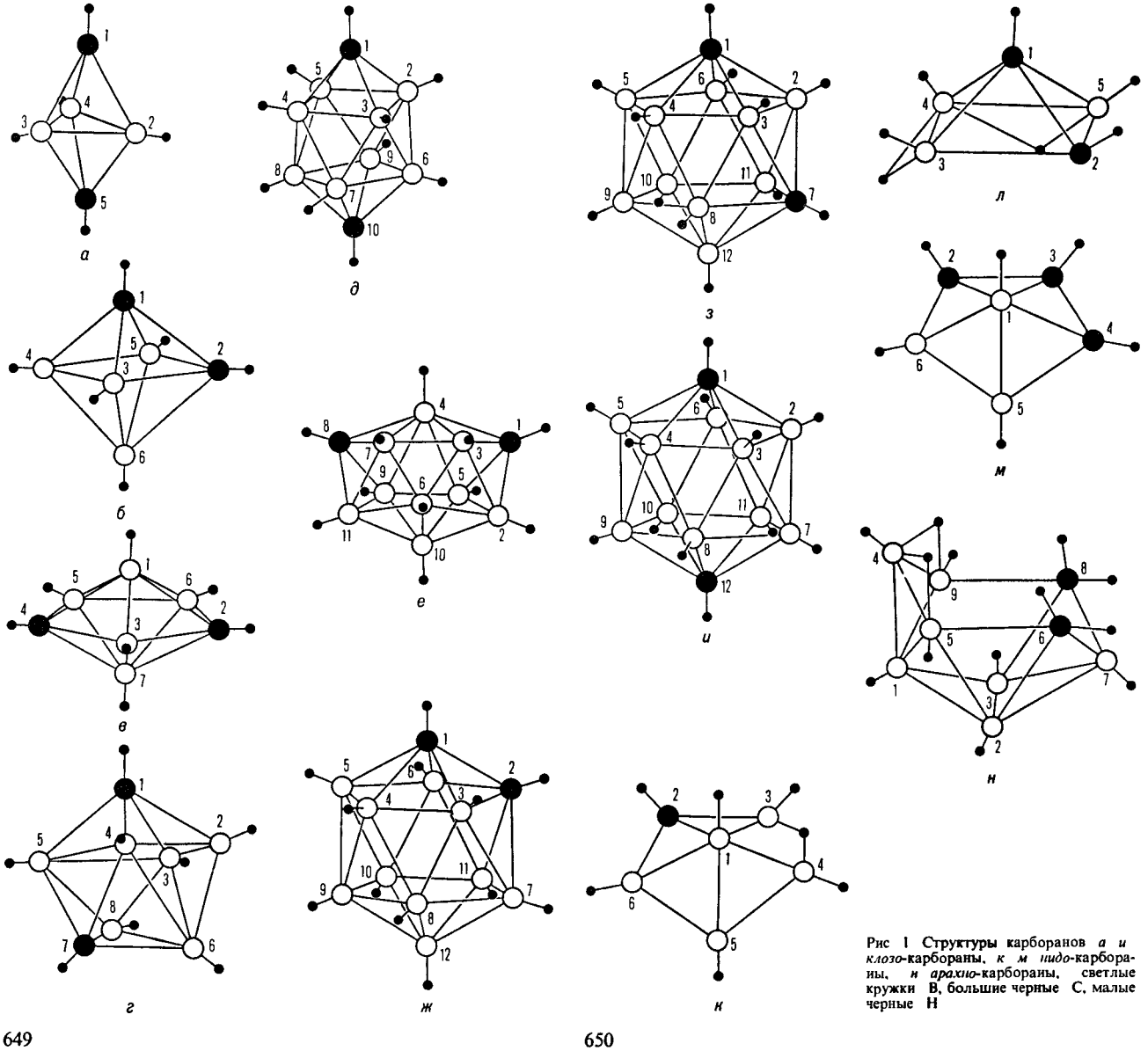


Рис 1 Структуры карборанов *а* и *клозо*-карбораны, *к м нидо*-карбораны, *н арахно*-карбораны, светлые кружки В, большие черные С, малые черные Н

Низшие К. (m = 3–5) сравнительно легко гидролизуются до H_3BO_3, медленно окисляются на воздухе. Наиб. изучен дикарба-*клозо*-додекаборан(12), или К.(12), существующий в виде трех изомеров, т. наз.: *орто*-(1,2-$C_2B_{10}H_{12}$), *мета*-(1,7-$C_2B_{10}H_{12}$) и *пара*-(или 1,12-$C_2B_{10}H_{12}$) с т. пл. соотв. 287–293, 263–265 и 259–261 °С. При 400–500 °С 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ изомеризуется в 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$, а при 600–700 °С образуется равновесная смесь 1,12- (48%) и 1,7- изомеров. К.(12) – СН-кислоты средней силы, при действии $NaNH_2$, BuLi или RMgBr металлируются, напр

$$HCB_{10}H_{10}CH \xrightarrow{NaNH_2} HCB_{10}H_{10}CNa + NH_3$$

Из С-металлированных К. синтезированы многочисл. производные, содержащие функц. группы. К.(12) вступают в р-ции радикального (окисление, галогенирование) и электрофильного (дейтерообмен, галогенирование, внедрение атома S, меркурирование) замещения по связям В—Н, напр.:

$$HCB_{10}H_{10}CH + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} HCB_{10}H_{10-n}Cl_nCH \ (n = 1-10)$$

$$HCB_{10}H_{10}CH \xrightarrow[AlCl_3]{Hal_2} HCB_{10}H_{10-n}Hal_nCH$$

$$HCB_{10}H_{10}CH \xrightarrow[AlCl_3]{S} HCB_{10}H_{10-n}(SH)_nCH \ (\text{везде } n=1-4)$$

$$HCB_{10}H_{10}CH \xrightarrow{Hg(OOCCF_3)_2} HCB_{10}H_{10-n}(HgOOCCF_3)_nCH$$

К (12) присоединяют 2 электрона при действии щелочных металлов, образовавшиеся анионы реагируют с NH_3, послед окисление В-аминоанионов в случае *о*- и *м*-изомеров приводит к 3-амино-1,2-К.:

$$HCB_{10}H_{10}CH \xrightarrow[NH_3]{2Na} Na_2[HCB_{10}H_9(NH_2)CH] \xrightarrow{[O]} HCB_{10}H_9(NH_2)CH$$

Из В-аминопроизводных К.(12) получают К.(12) со связями В—С, В—О и др. Для К., замещенных по атому В, в отличие от орг. соед. В с координац. числом 3, характерна высокая стабильность связей В—элемент, в т. ч. и связей В—Hal. В-иодзамещенные К. вступают в р-ции с реактивами Гриньяра в присут. Pd:

$$HCB_{10}H_9ICH + RMgHal \xrightarrow{Pd} HCB_{10}H_9RCH,$$

где R-алкил, винил, этинил и арил.

Р-цией циклометаллирования из К., содержащих электронодонорные атомы, и солей или комплексов переходных металлов получают координац. соединения со связью В—М: Э = N, P, As, M = Mn, Re, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Ir, y = 1,2

$$RC(B_{10}H_{10})CCH_2\text{Э}R'_2 + ML_x \longrightarrow RC(B_{10}H_9-ML_{xy})CCH_2\text{Э}R'_2$$

К. или их замещенные с соед. переходных или непереходных металлов образуют металлокарбораны (рис. 2).

Получают 1,2-К.(12) из ацетилена и $B_{10}H_{14}$ в присут. оснований L = $C_6H_5N(CH_3)_2$, $(C_2H_5)_2S$, CH_3CN:

$$RC{\equiv}CR' + B_{10}H_{14} \xrightarrow[-2H_2]{+2L} 1,2\text{-}RCB_{10}H_{10}CR',$$

где R и R′ = H, алкил, арил и другие. 1,7- и 1,12-К.(12) получают изомеризацией 1,2-К.(12). Соед. *клозо*-$C_2B_nH_{n+2}$ (n = 3–5) синтезируют взаимод. ацетилена с B_5H_9 при

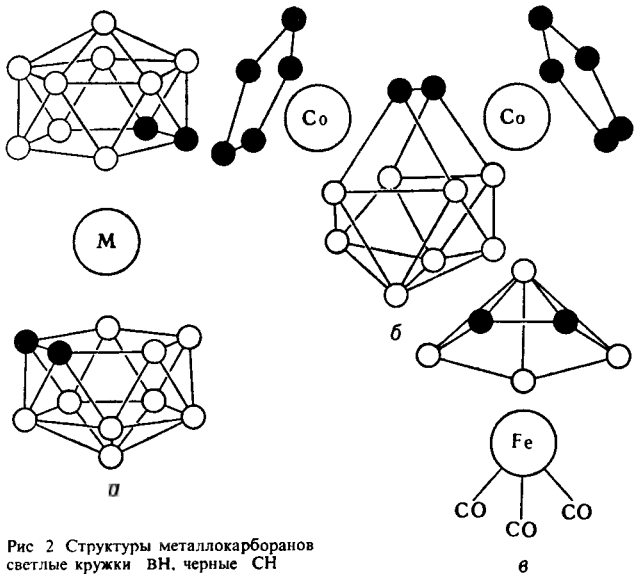


Рис 2 Структуры металлокарборанов светлые кружки BH, черные CH

500–600 °С в присут. осиования. Неикосаэдрич. К. могут быть получены разложением К.(12), напр.:

$$клозо\text{-}1,2\text{-}C_2B_{10}H_{12} \xrightarrow[C_2H_5OH]{KOH} нидо\text{-}7,8\text{-}C_2B_9H_{12}^- \xrightarrow[-H_2]{H^+} клозо\text{-}2,3\text{-}C_2B_9H_{11}$$

Пиролиз 2,3-$C_2B_4H_8$ приводит к 2,3-$C_2B_5H_7$ и др. дикарбаборанам. Осуществлены фотохим. и термич. превращения *нидо*-К. в *клозо*-К.

К.–сырье в произ-ве термостойких полимеров (см. *Карборансодержащие полимеры*).

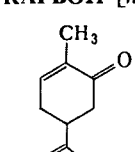
Лит Граймс Р., Карбораны, пер с англ., М., 1974, Захаркин Л И, Калинин В Н, «Успехи химии», 1974, т 43, в 7, с 1207 40, Станко В И, Братцев В А, Князев С П, «Успехи химии», 1975, т 44, в 8, с 1377 418, Калинин В Н, «Успехи химии», 1980, т 49, в. 11, с 2188 212, Metal interactions with boron clusters, ed by R N Grimes, N Y, 1982, Grushin V V, Bregadze V I, Kalinin V N, «J Organometallic Chem», 1988, v 20, p 1 68

В Н Калинин

КАРБОРУ́НД, см. *Кремния карбид.*

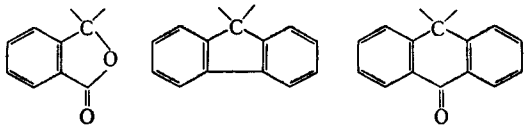
КАРБОЦИКЛИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, см. *Циклические соединения.*

КАРВО́Н [*п*-мента-6,8(9)-диен-2-он], мол.м. 150,21, вязкая жидкость с тминным запахом (порог запаха для человека $1,7\cdot10^{-8}$ г/л); т. кип. 230–231 °С; d_{15}^{15} 0,9645–0,9652; n_D^{20} 1,4988–1,4995; раств. в спирте, не раств. в воде. С минер. к-тами реагирует очень бурно (иногда со взрывом), давая карвакрол; присоединяет галогены и галогеноводороды. С H_2S образует кристаллич. продукт, что иногда используется для выделения К. из эфирных масел. С р-рами сульфита и гидросульфита Na образует водорастворимые продукты присоединения, что также используется для его выделения из эфириых масел. К. содержится во мн. эфириых маслах. тминном [ок. 60% (+)-К.], укропном, масле кудрявой мяты [до 70% (–)-К.] и др., откуда его и выделяют. Используют К. для приготовления пищ. эссенций, ликеров, ароматизации зубных паст и жевательной резинки. $ЛД_{50}$ 1,64 г/кг (крысы, перорально).



Л А Хейфиц

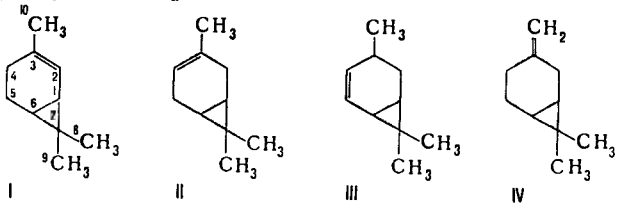
КА́РДОВЫЕ ПОЛИМЕ́РЫ, содержат в повторяющемся звене макромолекулы объемную боковую циклнч. группу (т. наз. кардовую), один атом к-рой входит в состав осиовной цепи. Наиб. распространены К. п. с фталидными, флуореновыми, антроновыми и циклогексаиовыми группами, напр.:



К. п. сочетают повыш. теплостойкость с хорошей р-римостью в орг. р-рителях; хорошо совмещаются с разл. мономерами, олигомерами и др. полимерами. Известны кардовые полиарилаты, ароматич. полиамиды, простые полиэфиры, полиимиды, поли-1,3,4-оксадиазолы, полибензоксазолы, а также кардовые карбоцепные полимеры, напр полиметилиденфталид. Применяют К. п. для произ-ва пленок, пластмасс, связующих для армированных пластиков, клеев и др.

Лит Виноградова С В., «Успехи химии», 1973, т 42, в 7, с 1225 64

КАРЕ́НЫ, мол. м. 136,24. В зависимости от положения двойной связи различают (см. табл.): 2-К. (3,7,7-триметилбицикло[4.1.0]гепт-2-ен; ф-ла I), 3-К. (3,7,7-триметилбицикло[4.1.0]гепт-3-ен; II), 4-К. (4,7,7-триметилбицикло[4.1.0]-гепт-2-ен; III), β-К. [3(10)-К.. 7,7-диметил-3-метиленбицикло-[4.1.0]гептаи; IV].



I II III IV

СВОЙСТВА КАРЕНОВ

Изомер	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$
(1*S*)-2-К * (пинонен)	167,5 168/760	0,8617	1,4747	+ 89,4°
(1*S*)-3-К (изодипрен)	172 172,5/760	0,8645	1,47275	+ 18,3°
(1*S*)-4-К **	160 161/758	0,8616	1,4698	– 108,5°
β-К	72,5/20	0,8729	1,4927 (22 °С)	+ 12,85°

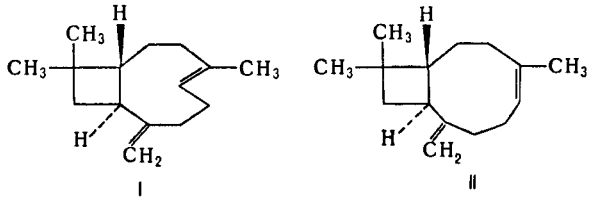
* В старой лит. известен как 4-К ** В старой лит. известен как 2-К

К. быстро окисляются кислородом воздуха и др. окислителями, легко изомеризуются при воздействии кислых агентов с раскрытием трехчленного кольца, сравнительно стойки к нагреванию. При действии TiO_2, CH_3COOH, H_2SO_4 3-К. частично изомеризуется в 2-К. При гидрировании в мягких условиях все К. превращ. в смесь *цис-* и *транс*-каранов. К. хранят только в запаянных ампулах в темноте в присут. антиокислителя, напр. пирокатехина. При окислении р-рами $KMnO_4$ 2-К. превращ. в жидкую 3,3-диметил-2-(3-оксобутил)циклопропанкарбоновую к-ту, семикарбазон к-рой имеет т. пл. 182–183 °С. β-К. при окислении образует 7,7-диметилбицикло[4.1.0]гептан-4-он (т. кип. 54 °С/2 мм рт. ст., d_{25}^{25} 0,9080, n_D^{25} 1,4845); семикарбазон кетона имеет т. пл. 191 °С.

3-К. и 2-К. получают фракционной перегонкой эфирных масел. 3-К. содержится в скипидарах хвойных пород, напр. Pinus silvestris, Picea excelsa и др; 2-К.– в масле травы Androgon Iwarancusa (Индия); 4-К. и β-К. в природе не найдены, их получают синтетически. Наиб. практич. значение имеет 3-К., к-рый содержится в скипидаре (ок. 15%), вырабатываемом в СССР. Этот К. используют для синтеза душистого в-ва – вальтерилацетата. Возможно применение гидропероксида карена в качестве инициатора полимеризации.

Лит Пигулевский Г В., Химия терпенов, Л., 1949, Никитин В М., Химия терпенов и смоляных кислот, М Л., 1952; Cocer W., «J Soc Cosmet Chem», 1971, v. 22, № 4, p 249 83

КАРИОФИЛЛЕ́Н, мол. м. 204,36. Существует в виде двух изомеров. Собственно К. (ф-ла I) – бесцв. маслянистая жид-



I II

кость с острым древесным запахом; т. кип. 259–261 °С; d_4^{20} 0,890–0,905; n_D^{20} 1,496–1,510; $[\alpha]_D^{20}$ –9,5° и +9,4°; раств. в неполярных орг. р-рителях, не раств. в воде. Для изокариофиллена (II) $[\alpha]_D^{20}$ –26,2° и +21,9°. Оба изомера содержатся во мн. эфирных маслах. К. быстро окисляется на воздухе и при этом осмоляется. Очень легко, особенно под действием к-т, претерпевает превращ., связанные с перестройкой углеродного скелета. Получают как побочный продукт при выделении эвгенола из гвоздичного масла. Применяют при составлеиии парфюм. композиций, отдушек для мыла, косметич. изделий, а также в сиитезе нек-рых производных, примеияемых в качестве душистых в-в. $ЛД_{50}$ 5 г/кг (крысы, перорально).

Л А Хейфиц

КА́РИУСА МЕ́ТОД, определение содержания нек-рых элементов, гл. обр. серы и галогенов, в орг. соединениях. Орг. в-во разлагают дымящей HNO_3 в запаянной трубке при 250–300 °С (3–8 ч) в присут. $AgNO_3$ (при определении галогенов) и $BaCl_2$ (при определении серы). Элементы (за исключением F) чаще всего определяют гравиметрически: галогены – в виде галогенидов Ag, серу – в виде $BaSO_4$.

Разработаны микро-, полумикро- и макроварианты. К. м. может использоваться для определения Hg, As, Se, B, Fe, P и др., при анализе летучих металлоорг. соединений. Метод обладает высокой точностью, однако из-за длительности анализа, возможности взрыва и частого растрескивания трубок вытесияется др. методами.

Предложен Л. Кариусом в 1860.

Лит Губен-Вейль, Методы органической химии, т 2, М., 1967, с 28, 33, 144 56, Бок Р., Методы разложения в аналитической химии, М., 1984, с 200–02

Н К Кучева

КАРКА́СНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, то же, что *полиэдрические соединения.*

КАРНАУБСКИЙ ВОСК, см. *Воски.*

КАРНИТИ́Н (от лат. caro, род. падеж carnis – мясо) (бетаин 3-гидрокси-4-триметиламиномасляиой к-ты, витамин B_T) $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH(OH)CH_2COO^-$, мол. м. 161,21; бесцв. кристаллы; т. пл. L- и D, L-К. соотв. 142 и 197–212 °С (с разл.); для L-К. $[\alpha]_D^{20}$ –30,9° (вода); гигроскопичеи, хорошо раств. в воде и этаиоле. При взаимод. с водиым р-ром щелочи легко дегидратируется с образованием бетаина 4-триметиламинокротоновой к-ты (кротонобетаин).

К. присутствует в тканях животных (в значит. кол-вах в мышцах), бактериях и растениях (биол. активностью обладает только L-К.). Нек-рые насекомые (напр., личинки мучного червя Tenebrio molitor), для к-рых К.– фактор роста, не синтезируют его (для них К.– витамин). Высшие животные способны синтезировать К. из L-лизина в результате многостадийного процесса. Для них К.– кофермент, участвующий в переносе остатков жирных к-т через мембраны из цитоплазмы в митохондрии.

В цитоплазме жирные к-ты с длинной цепью иаходятся в активир. состоянии в виде тиоэфиров с коферментом А [KoSC(O)R; KoS – остаток кофермента А (KoSH), C(O)R – ацил жирной к-ты], к-рые не способны проникать через мембраны. На наружной стороие мембраны под влиянием встроенной в мембрану карнитин-ацилтрансферазы I катализируется р-ция:

$$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH(OH)CH_2COO^- + KoSC(O)R \rightarrow$$

$$\rightarrow (CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2\underset{\displaystyle OC(O)R}{\underset{|}{C}}HCH_2COO^- + KoSH$$

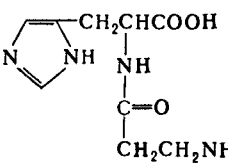
Образующийся ацил-К. переносится с участием фермента карнитии-ацилкарнитин-транслоказы к внутр. стороие мембраны. Здесь с участием карнитин-ацилтрансферазы II (также встроенной в мембрану) происходит ресинтез KoSC(O)R, а освободившийся К вновь переносится через периплазматич. пространство к внеш. стороне мембраны. Т. обр., с помощью К. жирные к-ты оказываются в сфере действия окислит. ферментов, локализованиых внутри митохондрий. Перенос этих к-т через внутр. перегородки митохондрий, по-видимому, осуществляется по аналогичному механизму.

Хим. синтез К осуществляют обычио из эпихлоргидрииа последовательно обработкой триметиламином и цианидом щелочного металла, гидролизом образовавшегося нитрила 3-гидрокси-4-триметиламиномасляной к-ты до К. Расщепление на оптич. изомеры проводят на стадии получения нитрила Др. путь сиитеза L-К.– стереоспецифич. восстановление с помощью дрожжей октил-3-оксо-4-хлорбутирата до L-октил-3-гидрокси-4-хлорбутирата, взаимод. последнего с триметиламином и послед. гидролизом образующегося продукта К. применяют в медицине в виде D, L- и L-карнитин-хлорида в качестве нестероидного анаболич. ср-ва.

Лит Ленниджер А , Основы биохимии, пер с англ , т 2, М , 1985, с 554 55, Carnitine biosynthesis and function Minisymposium, St. Louis, Missouri, June 4, 1981, «Federat Proceeding», 1982, v 41, № 12, p 2840–42

А М Юркевич

КАРНОЗИ́Н (от лат. caro, род. падеж carnis – мясо) (β-аланилгистидин), мол. м. 226,3; бесцв. кристаллы; т. пл. 246–260 °С (с разл.); $[\alpha]_D^{25}$ +21,1 ° (5,7%-ный водный р-р); хорошо раств. в воде, не раств. в этаноле и эфире; p*I* 7,6–7,7.



В больших кол-вах (от 150 до 1000 мг на 100 г ткани) содержится только в скелетной мускулатуре позвоночных (исключеиие – нек-рые представители рыб, иапр. карась и окунь) и в обоиятельной луковице (50–60 мг на 100 г ткани).

Биол. роль К окончательио ие выяснена. Установлено, что он является предшественником в биосинтезе *анзерина*; благоприятно влияет на гликолиз и окислит. фосфорилирование, увеличивая кол-во образующегося АТФ; повышает отношение Са/АТФ при нарушенном активном транспорте Са в пузырьках саркоплазматич. ретикулома, увеличивает эффективность активного транспорта K^+ и Na^+ через плазматич. мембрану; препятствует пероксидному окислению липидов; активирует восстановление поврежденных тканей.

Биосинтез К осуществляется гл. обр. в скелетных мышцах при участии малоспецифичного фермента карнозинсинтетазы по схеме

β-Аланин + АТФ + Е ⇄ Е—β-Аланил—АМФ + ПФ
Е—β-Аланил—АМФ + Гистидин ⇄ К. + АМФ + Е

Е – карнозинсинтетаза, АМФ – аденозинмонофосфат, ПФ – пирофосфориая к-та.

Р-ция практически необратима, т. к. ПФ быстро гидролизуется пирофосфатазой до H_3PO_4. У мн. животных в корковом слое почек, печени, в обонятельной луковице, селезенке, секрете слизистой тоикого кишечника находится фермент карнозиназа, катализирующий гидролиз К. до β-аланина и гистидииа.

К. синтезируют из хлорангидрида N-фталил-β-аланиии и гистидина (выход ок. 27%) или выделяют из измельченных мышц экстрагированием водой при 60 °С с послед. осаждением К. из безбелкового фильтрата солями Ag и Ba.

Для определения К. используют бумажную и колоночную хроматографию (в отсутствие анзерина) или фотометрируют при 640 нм продукт его взаимод. с *о*-фталевым альдегидом. Последний метод используют для суммариого определения анзерина и К.

Р-ры К. с коицентрацией 10–20 мМ в экспериментах на животных оказались эффективными для лечения старческой катаракты и при заживлении послеоперациоиных ран. По зарубежиым данным, м. б. использоваи для ускорения заживления ран в стоматологич. хирургии.

Лит Мешков Н П , «Успехи биологической химии», 1964, № 6, с 86 107, Северин С Е , Болдырев А А , Дупии А М , «Вопросы медицинской химии», 1984, № 3, с 32 36, Nagai K , Yamane T , «Heterocycles», 1978, v 10, p 277 347, «Comparative Biochemistry and Physiology», 1983, v 74B, № 3, p 623 26, «Biochemistry International», 1987, v 15, № 6, p 1105 15.

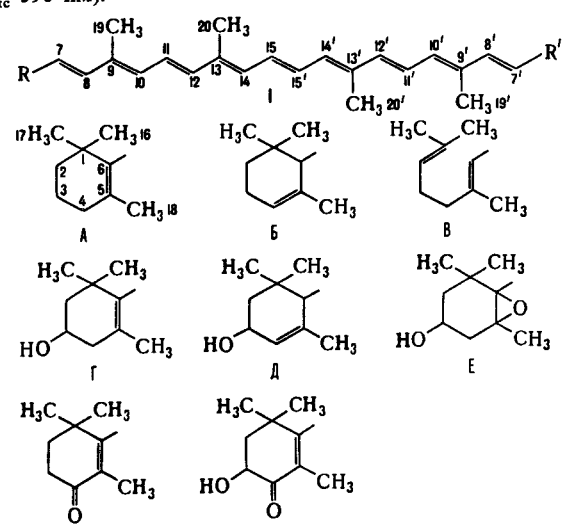
С Е Северин

КАРОТИНО́ИДЫ (от лат. carota – морковь и греч. éidos – вид), прир. пигменты от желтого до красио-ораижевого цвета, синтезируемые бактериями, водорослями, грибами, высшими растеииями, нек-рыми губками, кораллами и др. организмами; обусловливают окраску цветов и плодов.

Представляют собой полииенасыщ. соед. терпенового ряда, построеиные преим. по единому структурному принципу: по концам полиеновой цепи, состоящей из 4 изопреноидных остатков, расположены циклогексеновые кольца, или алифатич. изопреноидные остатки. В большинстве случаев содержат в молекуле 40 атомов углерода. Подразделяются на каротиноидные углеводороды, C_{40}-ксантофиллы, гомо-, апо- и иор-К. Св-ва нек-рых К. приведеиы в таблице.

Из растит. материалов К. могут быть выделеиы экстракцией орг. р-рителями, не содержащими пероксидов, на рассеянном свету в ииертной атмосфере с послед. омылением и хроматографич. разделеиием.

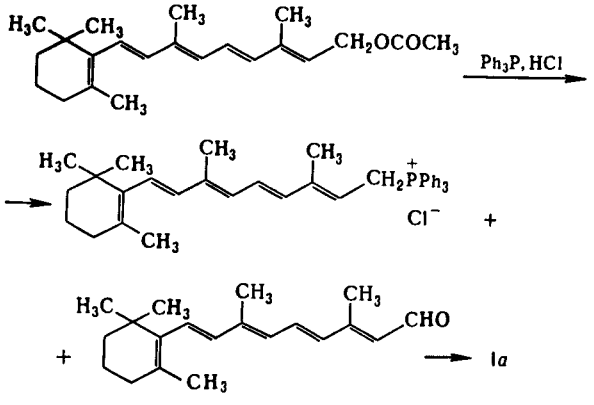
Каротиноидные углеводороды (каротины) наиб. широко представлены в высших растениях. Основные – β-, α-, γ-, ε-каротины и ликопин (ф-лы I*а*–I*д* соотв.). Все они хорошо раств. в $CHCl_3$, CS_2 и бензоле, хуже – в эфире, гексане, жирах и маслах. Легко присоединяют O_2 воздуха, иеустойчивы иа свету и при иагр. в присут. к-т и щелочей. С р-ром $SbCl_3$ в $CHCl_3$ дают характериое синее окрашивание ($\lambda_{макс}$ 590 нм).



I*а* R=R′=А, I*б* R=А, R′=Б, I*в* R=А, R′=В, I*г* R=R′=Б, I*д* R=R′=В, I*е* R=Г, R′=Д; I*ж* R=R′=Е, I*з* R=Г, R′=А.

β-Каротин – темно-рубиновые кристаллы; в природе распространен в виде иаиб. стабильного *транс*-изомера по всем двойным связям. В р-рах под действием света, при нагр. или добавлении иода частично изомеризуется в *цис*-изомеры. При воздействии O_2 или нагревании в присут. воздуха

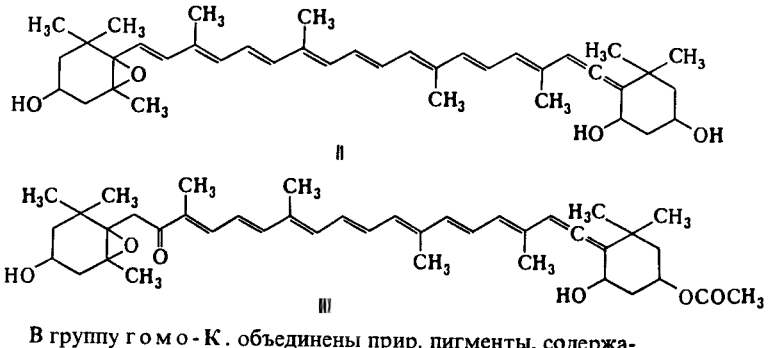
β-каротин постепенно окисляется и обесцвечивается; продуктами окисления являются разл. эпоксиды (напр., 5,6-эпокси- и 5,8-эпокси-β-каротины) и производные β-ионона. Гидрирование в присут. катализатора приводит к частичному или полному восстановлению двойных связей. β-Каротин м. б. выделен экстракцией сухой моркови, люцерны, гречихи, пальмового масла и др. растит. материалов. В пром. масштабе его получают микробиол. путем с помощью гетероталлич. мукорового гриба *Blakeslea trispora*, используя отходы крахмально-паточного произ-ва или мукомольной промсти (кукурузная, соевая мука), а также синтетически из производных витамина А по схеме.



α-Каротин – красные кристаллы; содержится в тех же растениях, что и β-каротин, но в значительно меньшем кол-ве (до 25% от содержания β-каротина). При нагр. с этилатом Na частично превращ. в β-каротин; оптически активен ($[\alpha]_D$ +315°).

Ликопин – кристаллы красно-фиолетового цвета; красящее в-во томатов. Содержится также в плодах мн. родов растений; м. б. выделен из томатов или получен синтетич. путем.

C_{40}-Ксантофиллы содержат в изопреноидной цепи одну или несколько гидроксильных, алкоксильных, эпоксидных, альдегидных или кетонных групп. В природе распространены лютеин (Iе), виолоксантин (Iж), неоксантин (II), фукоксантин (III), криптоксантин (Iз), кантоксантин (I, R = R′ = ж), астаксантин (I, R = R′ = з) и др.



II

III

В группу гомо-К. объединены прир. пигменты, содержащие в молекуле более 40 атомов С. Выделены К. с 45, 50 и 56 атомами С. Апо-К. представлены соед. с укороченной полиеновой цепью (37 и менее атомов С). Нор-К. включают соед., в к-рых сохранена полиеновая цепочка, но отсутствуют один или неск. углеродных фрагментов; содержат 39 или менее атомов С, напр. биксин (I; R = COOH, R′ = $COOCH_3$).

В природе К. встречаются как в своб. состоянии, так и в виде гликозидов, каротинпротеинов или эфиров, образованных с одной или более молекулами жирных к-т. Впервые К. были выделены из стручков перца, позже – из желтой репы и моркови *Daucus carota*, откуда и получили свое название.

Среди растений К. в наиб. кол-ве содержатся в абрикосах (50–100 мкг/г), моркови (80–120 мкг/г), листьях петрушки (100 мкг/г).

Качественно и количественно К. определяют по интенсивности максимума поглощения света в видимой области, а также с помощью хроматографии.

В организме животных К. не синтезируются, а поступают с пищей. К., имеющие в своем составе хотя бы одно кольцо А (см. ф-лу I), являются предшественниками витамина А. Превращ. в организме этих К., содержащих 40 атомов С, в витамин А с 20 атомами осуществляется расщеплением молекулы К. по центр. двойной связи или ступенчатым расщеплением, начиная с конца молекулы. Наиб. А-витаминной активностью обладает β-каротин (условно ее приним-

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КАРОТИНОИДОВ

Соединение	Т пл., С	Адсорбция видимого света: р-ритель	$\lambda_{макс}$, нм (ε)	Прир источники
Каротиноидные углеводороды				
β-Каротин	182 184	C_6H_{14} $CHCl_3$	425, 450 (2592) 476, 465,493	Морковь клевер люцерна, плоды шиповника
α-Каротин	178	C_6H_{14} $CHCl_3$	420, 442 (2800), 472, 432, 457, 485	То же
γ-Каротии	153	C_6H_{14} $CHCl_3$	431, 462 (3100), 494, 443, 470, 502	»
ε-Каротин	196	C_6H_{14} C_6H_6	414, 439 (2900), 470, 425, 451, 481	»
Ликопии	174	C_6H_{14} $CHCl_3$	447, 471 (3450), 501, 458, 484, 518	Томаты
C_{40}-Ксантофиллы				
Лютеии	193	CS_2 $CHCl_3$	446, 475 (2160) 505, 428, 454, 483	Люцерна, красный перец, фрукты (желтые)
Виолоксантии	200	C_6H_{14} $CHCl_3$ C_6H_6	443, 472, 423, 452, 482, 428 454 (2216), 483	Фрукты (красные оранжевые)
Неоксантин	134	C_6H_{14} C_6H_6 $CHCl_3$	416, 437, 466, 426, 448 (2245), 478, 422, 449, 477	Морские водоросли, фрукты (желтые)
Фукоксантин	168 169	C_6H_{14} CS_2 $CHCl_3$	427, 450, 476, 450, 478 (2025), 508, 460, 478	Морские водоросли
Криптоксантин	152	C_6H_{14} $CHCl_3$	425 452 (2460), 480; 434, 464, 495	Желтый мак, фрукты (красные)

мают равной 100%), активность α-каротина 53%, γ-каротина 48%, криптоксантина 40%.

К. участвуют в фотосинтезе, транспорте кислорода через клеточные мембраны, защищают зеленые растения от действия света; у животных стимулируют деятельность половых желез, у человека повышают иммунный статус, защищают от фотодерматозов, как предшественники витамина А играют важную роль в механизме зрения; прир. антиоксиданты.

К. используют в качестве пром. пищ. красителей, компонентов витаминного корма животных, в мед. практике – для лечения пораженных кожных покровов. При потреблении в пищу больших кол-в К. гипервитаминоз не наблюдается.

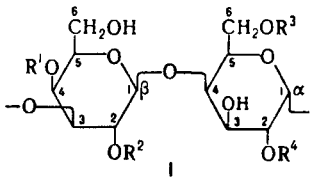
Лит Бриттон Г., Биохимия природных пигментов, пер с англ., М., 1986, Кретович В Л., Биохимия растений, 2 изд., М., 1986, Гудвин Т., Мерсер Э., Введение в биохимию растений, пер с англ., т 1 2, М., 1986, Carotenoids, ed by O Isler [u. a.], Basel Stuttg., 1971, Foppen F., «Chromatographic Reviews», 1971, v 14, p 133 298

Л А Вакулова, Г И Самохвалов

КАРРАГИНА́НЫ, группа неразветвленных сульфатированных полисахаридов, молекулы к-рых построены из остатков производных D-галактопиранозы со строгим чередованием α-1 → 3- и β-1 → 4-связей между ними (т.е. из дисахаридных повторяющихся звеньев); содержатся в красных морских водорослях.

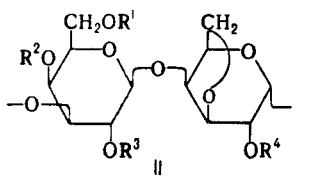
Различия между отдельными представителями К. обусловлены тем, что в качестве 4-О-замещенного моносахарид-

иого остатка может выступать не только D-галактоза (ф-ла I), но и 3,6-ангидро-D-галактоза (II), группы ОН м б сульфатированы, изредка метилированы, а в качестве 3-О-замещенного остатка в молекуле иногда содержится 4,6-О-(1′-карбокси)этилиденовое производное D-галактозы (III) К, построенные из наиб часто встречающихся дисахаридных повторяющихся звеньев, принято обозначать греч буквами



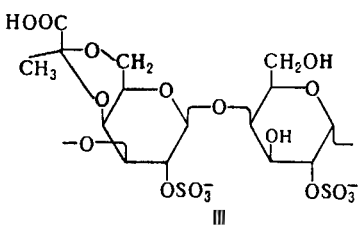
I

$R^1=R^2=R^4=H$, $R^3=SO_3^-$ γ-каррагинан
$R^1=R^2=H$, $R^3=R^4=SO_3^-$ δ-каррагинан
$R^2=R^4=H$, $R^1=R^3=SO_3^-$ μ-каррагинан
$R^2=H$, $R^1=R^3=R^4=SO_3^-$ ν-каррагинан
$R^1=R^3=H$, $R^2=R^4=SO_3^-$ ξ-каррагинан
$R^1=H$, $R^2=R^3=R^4=SO_3^-$ λ-каррагинан



II

$R^1=R^2=R^3=R^4=H$, β-каррагинан
$R^1=R^2=R^3=H$, $R^4=SO_3^-$ α-каррагинан
$R^1=R^3=R^4=H$, $R^2=SO_3^-$ κ-каррагинан
$R^2=R^3=R^4=H$, $R^1=SO_3^-$ ω-каррагинан
$R^1=R^3=H$, $R^2=R^4=SO_3^-$ ι-каррагинан
$R^1=R^2=H$, $R^3=R^4=SO_3^-$ θ-каррагинан



III

π-каррагинан

К., как правило, являются «мол гибридами», содержащими в одной молекуле неск типов дисахаридных повторяющихся звеньев. Такое строение объясняется своеобразным биосинтезом К., в процессе к-рого регулярный полимер D-галактозы, образующийся на первой стадии, подвергается далее сульфатированию, а затем происходит отщепление сульфата из 6-го положения 4-О-замещенных остатков α-D-галактозы с образованием остатков 3,6-ангидро-α-D-галактозы; т обр., структуры γ-, δ-, μ-, ν- и λ-К – биогенетич. предшественники структур β-, α-, κ-, ι- и θ-К соответственно. Две последние стадии биосинтеза (постполимеризац модификация) могут протекать не полностью, что и приводит к образованию мол. гибридов

К – аморфные бесцветные или слегка окрашенные в-ва с мол массой от неск сотеи тыс до неск. млн, обычно с высоким содержаиием сульфата (⩾ 20%) В виде Na-солей раств в холодной воде с образованием вязких р-ров К с большим содержанием 3,6-ангидро-D-галактозы (κ-, ι-К. и др) в присут K^+, Rb^+, Cs^+ образуют термообратимые гели, к-рые плавятся при иагр. выше 50–75 °С Гелеобразование объясняется ассоциацией участков молекул, имеющих регулярную структуру и упорядоченную спиральную конформацию, с участием подходящего по размерам катиона. Св-ва гелей определяются строением и протяженностью таких участков; наиб. прочные гели дает κ-К в присут. K^+. Поскольку образование остатков 3,6-ангидро-D-галактозы происходит иа заключит. стадии биосинтеза, очевидио, что гелеобразующие св-ва К в водорослях находятся под метаболич контролем.

К, содержащие 3,6-ангидро-D-галактозу, легко расщепляются при нагр. с разб. к-тами в результате повыш лабильности гликозидных связей этого моносахарида с образованием 4-О-β-D-галактопиранозил-3,6-аигидро-D-галактозы (каррабиозы). В условиях полного кислотного гидролиза, освобождающего галактозу, 3,6-ангидрогалактоза разрушается При действии на К щелочи отщепляются сульфатные группы в положении шесть 4-О-замещенных остатков α-D-галактозы с одновременным замыканием 3,6-ангидроцикла (р-ция, идентичная заключит стадии биосинтеза К)

Для идентификации дисахаридных повторяющихся звеньев в молекулах К. используется спектроскопия ^{13}C-ЯМР, реже – иммуиологич. р-ции со специфич. антителами Сведения о распределении разл. звеньев вдоль цепи полимера можно получить при ферментативиом гидролизе К; наиб. известны κ- и ι-каррагиназы бактериального происхождения, к-рые расщепляют участки молекул, имеющие структуру, κ- или ι-К., с образованием соответствующих сульфатов 3,6-ангидро-α-D-галактопираиозил-(1 → 3)-D-галактозы (неокаррабиозы) и ее высших олигомергомологов.

К. содержатся, как правило, в красных водорослях, относящихся к порядку гигартиновых (Gigartinales). На полисахаридный состав кроме видовой принадлежности могут влиять условия обитания водорослей; во мн. случаях отмечено существенное различие в составе К. между разными генерациями (гаметофитами и спорофитами) одного и того же вида Для пром. получения К. используют водоросли родов хондрус (Chondrus), гигартииа (Gigartina), гипиеа (Hypnea), в СССР полисахариды группы К. получают из черноморской филлофоры (Phyllophora nervosa) и балтийской фурцеллярии (Furcellaria fastigiata). К извлекают из водорослей горячей водой, часто в присут разб. щелочи или соды, что облегчает экстракцию и приводит к элиминированию сульфата с образованием 3,6-ангидрогалактозы, а следовательно, к улучшению гелеобразующих св-в.

К используют в пищ. пром-сти как стабилизаторы белковых р-ров и гелеобразователи при изготовлении разиообразных молочных и кондитерских изделий (иногда в комбинации с др. гелеобразующими полисахаридами), а также при изготовлении фармацевтич. препаратов и косметич ср-в Мировое произ-во К. ок. 13 000 т/год (1986).

Лит Усов А И, в сб Прогресс химии углеводов, М, 1985, с. 77–96, Towle G A, в кн Industrial gums, 2 ed., by R L Whistler, N Y – L., 1973, p 83 114, Painter T J, в кн Polysaccharides, ed. by G O Aspinall, v 2, N Y, 1983, p 195–285

А И Усов

КАСТО́РОВОЕ МА́СЛО, светло-желтая или почти бесцв. вязкая жидкость; т. заст. от – 8 до – 18 °С; d_{20}^{15} 0,950–0,974; n_D^{20} 1,477–1,479; η 97,6 Па·с (50 °С); иодное число 82–91, число омыления 176–187, родановое число 81–82, ацетильное число 146–154, гидроксильное число 161–169; не раств. в воде и бензине, раств в орг. р-рителях. Представляет собой смесь глицеридов к-т состава: 3–6% насыщ. к-т C_{16} и C_{18}, 3–9% олеиновой, 3–5% линолевой, ок. 3% стеариновой, не меиее 80% рицинолевой к-т, содержит 0,3–0,4% неомыляемых в-в (токоферолы, стеролы, каротиноиды, тритерпены). Невысыхающее растит. масло. Выделяют из семян клещевины прессованием или экстракцией орг. р-рителями

Нагреванием К м при 180–200 °С с 0,2–0,5% H_2SO_4, $NaHSO_4$, H_3PO_4 и др. получают дегидратированное высыхающее К. м, содержащее преим. линолевую к-ту, иодиое число такого масла 109–140, гидроксильное ⩽ 25. Используется в произ-ве алкидных смол.

К м – смазочный материал, гидравлич. жидкость с высокой диэлектрич. постоянной (ε 4,0–4,5), сырье в произ-ве ализаринового масла, энантового альдегида, себациновой и ундециленовой к-т, алкидных и эпоксидных смол (а также нитей на их основе), гидрированного К м, пластификатор иитролаков, компоиент р-ров для выработки кож и клеенок, мазей и косметич ср-в, слабительное ср-во Т всп ⩾ 240 °С См. также *Жиры, Растительные масла*

Лит Тютюнников Б Н, Химия жиров, 2 изд, М, 1974, Щербаков В Г Биохимия и товароведение масличного сырья, 3 изд, М, 1979

В Х Паронян

КАТАБОЛИ́ЗМ, см. *Обмен веществ*

КАТАЛА́ЗА (от греч katálysis – разрушение) (перекись водорода перекись водорода оксидоредуктаза), фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий разложение H_2O_2 иа H_2O и O_2 При низких концентрациях H_2O_2 каталаза проявляет также пероксидазную активность, окисляя низшие спирты, полифенолы и др.

К. содержится у всех животных и растений, в т. ч. в печени (в спец. внутриклеточных органеллах – пероксисомах), в эритроцитах млекопитающих (до 2% от сухого веса) и почти у всех аэробных микроорганизмов.

Молекула К. из печени быка (мол. м. 250 тыс.) состоит из четырех идентичиых субъединиц, к-рые ие обладают ферментативной активностью. Каждая субъединица содержит гем с Fe^{2+} (см. *Гемоглобин*). Активность К. – одна из наибольших среди известных ферментов (одна молекула К. способна разложить за 1с 44 тыс. молекул H_2O_2). Оптим. каталитич. активность проявляется при pH 7,6; p*I* 5,6. Ингибиторы К. – мн. соли (напр., сульфиды, цианиды, азиды, фториды).

Биол. ф-ция К. – защита клеточных мембран от H_2O_2, а вместе с супероксиддисмутазой – и от супероксидного радикала.

Активность К. оценивают по объему выделившегося в каталитич. р-ции O_2 или по изменению концентрации H_2O_2. Определение активности фермента в эритроцитах человека используют в медицине для диагностики нек-рых заболеваний крови.

Лит.: Diesseroth A., Dounce A., «Physiol. Rev.», 1970, v. 50, № 3, p. 319 72; Schonbaum G., Chance B., в кн.: The enzymes, ed. by P. Boyer, 3 ed., v. 13, N.Y., 1976, p. 363–408. *Н. Н. Чернов.*

КАТАЛИЗ (от греч. katálysis – разрушение), изменение скорости хим. р-ции при воздействии в-в (*катализаторов*), к-рые участвуют в р-ции, но не входят в состав продуктов. Катализатор не находится в стехиометрич. отношениях с продуктами и регенерируется после каждого цикла превращ. реагентов в продукты. Различают положительный и отрицательный К., в зависимости от того, ускоряет катализатор р-цию или замедляет ее. Как правило, термии «К.» относят к ускорению р-ции; в-ва, замедляющие р-цию, наз. *ингибиторами*. Каталитич. действие на р-цию могут оказывать образующиеся в ходе р-ции промежут. в-ва или продукты (см. *Автокатализ*). Для К. характерно, что небольшие кол-ва катализатора ускоряют превращ. больших кол-в реагирующих в-в. Так, 1 мас. ч. Pt-катализатора вызывает превращ. 10^4 мас. ч. SO_3 в SO_2 или 10^6 мас. ч. NH_3 в NO. Ускоряющее действие р-рителя на р-цию в р-рах обычно не относят к К. на том осиовании, что кол-во р-рителя, как правило, значительно превышает кол-во растворенных реагирующих в-в. Известны, однако, случаи ускореиия р-ций в присут. очень малых добавок р-рителя, иапр. воды.

Неизмениость хим. состава и структуры катализатора по окончании процесса вряд ли может служить обязательным признаком К. Известно, что хим. состав выгруженного из реактора катализатора существенно иной, чем у загруженного; на состав и структуру катализатора влияет состав реакц. смеси. Неизменность хим. состава и структуры катализатора имеет смысл рассматривать по отношению к той из элементарных стадий сложной каталитич. р-ции, в к-рой непосредственно участвует катализатор, однако для этого необходимо надежно установить механизм р-ции, что не всегда возможно.

Термин «К.» введеи Й. Берцелиусом в 1835.

При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие в-ва иаходятся в одной фазе в молекулярно-дисперсиом состоянии. При *гетерогенном катализе* катализатор образует самостоят. фазу, отделенную границей раздела от фазы, в к-рой находятся реагирующие в-ва. Выделяют также гетерогеиио-гомогенный К., при к-ром р-ция начинается иа пов-сти твердого катализатора, а затем продолжается в объеме. *Межфазным катализом* принято называть К. на границе двух несмешивающихся жидкостей; при этом роль катализатора состоит в переносе реагентов между фазами. Промежут. положение между гомогенным и гетерогениым К. занимает микрогетерогенный К. коллоидными частицами в жидкой фазе. Ускорение р-ций в присут. мицелл ПАВ наз. *мицеллярным катализом*. Исключительную роль в процессах в живых организмах играет *ферментативный катализ*, обусловленный действием фермеитов.

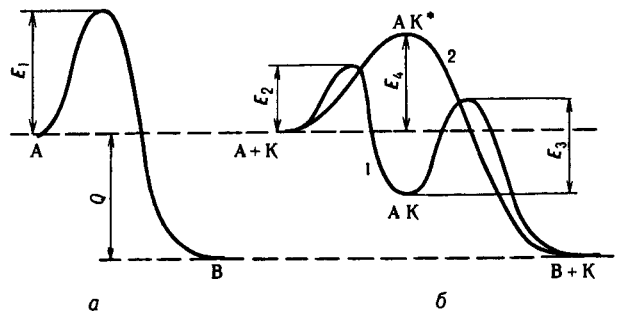
Важным компонентом пром. катализаторов являются *промоторы* – в-ва, добавление к-рых к катализатору в малых кол-вах (проценты или доли процента) увеличивает его активность, селективность или устойчивость. Если промотор добавляется к катализатору в больших кол-вах или сам по себе каталитически активеи, катализатор иаз. смешанным. В-ва, воздействие к-рых на катализатор приводит к снижению его активности или полному прекращению каталитич. действия, наз. *ядами каталитическими*. Встречаются случаи, когда одна и та же добавка к катализатору при одних концентрациях и т-рах является промотором, при других – ядом. В гетерог. К. широко применяют носители – в-ва, сами по себе каталитически неактивные или малоактивные. Нанесеиие иа них катализатора значительно повышает его активиость, гл. обр. вследствие увеличения пов-сти катализатора или предохранения его частиц от спекания (см. *Нанесенные катализаторы*).

Общие закономериости катализа. Все каталитич. р-ции – самопроизвольные процессы, т. е. протекают в направлении убыли эиергии Гиббса системы. Катализатор не смещает положения равновесия хим. р-ции, если ие считать его влияния иа коэф. активности реагирующих в-в в р-рах (или коэф. летучести, в случае р-ций в газовой фазе при высоких давлениях). Вблизи от равновесия один и тот же катализатор ускоряет прямую и обратную р-ции в равной степени, вдали от равновесия этого может и не быть. Из иеск. возможных р-ций катализатор ускоряет ие обязательно термодинамически наиб. выгодную, т. е. ту, для к-рой убыль энергии Гиббса максимальна. Напр., в присут. $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ пропилен окисляется частичио (до акролеина), в присут. Co_3O_4 происходит полное окисление (до CO_2 и H_2O). Мерой селективности (избирательности действия) катализатора является отношение скорости v_i р-ции, ведущей к накоплению *i*-го продукта, к суммарной скорости превращ. исходных в-в во всех возможных р-циях, т. е. $v_i/\Sigma v_i$. Расчет скорости каталитич. р-ции возможен иа осиове ряда моделей и приближений относительно ее механизма и режима протекаиия; для простейших случаев гомогеиного и гетерогенного К. подход к расчету скорости изложен в ст. *Каталитических реакций кинетика*.

Энергия активации E каталитич. р-ции значительно меньше, чем для той же р-ции в отсутствие катализатора. Напр., для некаталитич. разложения NH_3 на $N_2 + H_2$ $E \approx 320$ кДж/моль, для того же разложения в присут. Pt $E \approx 150$ кДж/моль. Благодаря снижению E обеспечивается ускорение каталитич. р-ций по сравнеиию с некаталитическими. Снижение E объясняется тем, что при К. р-ция протекает по новому механизму, складывающемуся из элементарных р-ций с меньшими энергиями активации, чем некаталитич. р-ция. При т. наз. стадийном механизме К. (кривая 1 на рис.) р-ция типа $A \rightarrow B$ (энергия активации E_1) заменяется совокупностью стадий: 1) $A + K \rightarrow AK$, 2) $AK \rightarrow B + K$ (энергии активации E_2 и E_3 соотв.), где K – катализатор, AK – устойчивое промежут. соед. реагента с катализатором. Для бимолекулярной р-ции $A + B \rightarrow C + D$ стадийный механизм может осуществляться по схеме: 1) $A + K \rightarrow AK$, 2) $AK + B \rightarrow K + C + D$. По такой схеме протекает, напр., окисление H_2 на металлич. катализаторе M: 1) $M + {}^1/_2O_2 \rightarrow MO$, 2) $MO + H_2 \rightarrow M + H_2O$. Одностадийные процессы К. (их иаз. также ассоциативиыми или слитными) протекают по схеме: $A + K \rightarrow AK^* \rightarrow B + K$. В этом случае (кривая 2 на рис.) катализатор не образует устойчивых промежут. соед. с реагентами, но входит в активир. комплекс AK^*. Р-ция происходит с преодолением одного потенциального барьера, разделяющего начальиое и конечное состояния системы, как и некаталитич. р-ция, но с пониженным значением энергии активации (E_4 на рис.).

Большая скорость каталитич. р-ции м. б. обусловлеиа не только снижением энергии активации вследствие протекания р-ции по иовому механизму, но и осуществлением под

действием катализатора цепного механизма р-ции. Напр., каталитич. действие паров воды на газофазное окисление CO объясняется образованием реакц. цепей с участием активных частиц $H^{\cdot}$ и $OH^{\cdot}$. В гетерогенно-гомог. К. на пов-сти образуются активные частицы (напр., своб. радикалы $HO_2^{\cdot}$ и $RO_2^{\cdot}$ при окислении углеводородов RH), к-рые затем вылетают в газовую фазу и продолжают там цепь.



Энергетическая диаграмма реакции типа A → B; *а* без катализатора, *б* с катализатором K; 1 при стадийном механизме, 2 при ассоциативном механизме катализа; E_1, E_2, E_3, E_4 потенциальные барьеры, разделяющие исходное и конечное состояния системы, Q тепловой эффект р-ции.

Доказано образование цепей на пов-сти катализатора при полимеризации олефинов и синтезе углеводородов из CO и H_2. Для мн. других гетерогенно-каталитич. р-ций обнаружены особенности, характерные для цепных р-ций: генерирование активных центров (чередование заполнения мест на пов-сти и их освобождение), образование активных промежут. частиц в сверхравновесных концентрациях (что способствует преодолению барьера энергетически невыгодных стадий), достижение макс. скорости р-ции спустя нек-рое время после ее начала. Каталитич. и цепные р-ции сближает также явление кинетич. сопряжения. Если превращ. катализатора при взаимод. с реагентами сопряжены с самой каталитич. р-цией (т. е. имеют общее промежут. в-во или активир. комплекс), становится возможным образование сверхравиовесных концентраций активных центров на пов-сти катализатора и др. эффекты, типичные для цепных процессов.

Основные механизмы катализа. Каталитич. процессы, обусловленные переносом электрона (окислеиие, восстановление, гидрирование, дегидрирование, разложение нестойких кислородсодержащих соединений), относят к *окислительно-восстановительному катализу*. Типичными катализаторами для них являются переходные металлы и их соед.: простые оксиды (V_2O_5, MnO_2, MoO_3, Cr_2O_3), шпинели (Fe_3O_4, $CuCr_2O_4$), сульфиды (MoS_2, WS_2) и др.; для р-ций в р-рах – соли и комплексные соед. переходных металлов. Высокая каталитич. активность этих в-в объясняется тем, что атомы переходных металлов могут существовать в разл. степенях окисления, изменение к-рых не требует больших энергетич. затрат. В результате перенос электрона от реагеита к катализатору осуществляется легче, чем в отсутствие катализатора от восстановителя к окислителю. При одноэлектронном переходе образуются своб. радикалы, далее участвующие в р-ции. Напр., при переходе одного электрона от активиого центра молибденового катализатора к кислороду образуется ион-радикал O_2^{-}, участвующий далее в каталитич. окислении ($Mo^{5+} + O_2 \rightarrow Mo^{6+} + O_2^{-}$; $O_2^{-} + C_nH_m \rightarrow$ продукт). Существует окислит.-восстаиовит. К. с многоэлектронным механиизмом, при к-ром не образуются своб. радикалы в качестве промежут. частиц. Многоэлектронные переходы между катализатором и реагирующими молекулами возможны, если в активный центр катализатора входят неск. атомов переходного металла. Напр., в разложении H_2O_2 активиы комплексные соед., содержащие 2 иона Fe^{3+}; в восстановлении мол. азота до N_2H_4 – комплексные соед., содержащие 2 или более ионов V^{2+}.

К процессам *кислотно-основного катализа* относятся каталитич. крекинг, гидратация, дегидратация, мн. р-ции изомеризации, кондеисации орг. в-в. Типичные катализаторы для этого класса процессов – в-ва, способные передавать или принимать протои от реагеитов или же способные к гетеролитич. взаимод. с реагентами (без разделения пары электронов). Среди этих в-в – протонные (H_2SO_4, CH_3COOH, HF) и апротонные (BF_3, $AlCl_3$) к-ты, аморфиые и кристаллич. алюмосиликаты, Al_2O_3, фосфаты, сульфаты. Активными центрами в них является протоиный центр H^+ (центр Брёнстеда) или акцептор электронной пары, напр. атом Al (центр Льюиса). Реже примеияются катализаторы основного характера (растворенные осиования, твердые CaO, MgO и др.).

В случае т. наз. полифуикциональных катализаторов отдельные этапы сложных каталитич. процессов окислит.-восстановительиые и кислотио-основные – протекают иа разных составных частях многокомпонентной многофазной системы. Напр., при иеполиом окислении непредельных альдегидов в иепредельные к-ты в присут. оксидов Mo и V в элементарием акте происходят окислит.-восстановит. превращения катализатора:

$V_2O_5 + CH_2{=}CHCHO \rightarrow CH_2{=}CHCOOH + V_2O_4$

$2MoO_3 + CH_2{=}CHCHO \rightarrow CH_2{=}CHCOOH + Mo_2O_5$

$V_2O_4 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow V_2O_5$, $Mo_2O_5 + {}^1/_2\ O_2 \rightarrow 2MoO_3$

Конечиая стадия р-ций – десорбция к-ты – происходит на пов-стях V_2O_5 и MoO_3, обладающих слабокислотными св-вами. В водных р-рах каталитич. активность солей или комплексных соед. переходных металлов проявляется в определенном интервале pH. Это объясняется не только устойчивостью комплексных соед. при определенном pH, но и участием иоиов H^+ и OH^- в элементарных стадиях К.

Катализ в промышленности. Несмотря на появление новых способов активации молекул (плазмохимия, радиац. химия, лазерная химия и др.), К. остается основой хим. произ-в. Относит. доля каталитич. процессов составляет 80–90% и продолжает возрастать; в общем объеме мирового пром. произ-ва каталитич. процессы дают ок. 18% стоимости всей продукции. В неорганическом синтезе важнейшими каталитич. процессами являются произ-во H_2SO_4, синтез NH_3 из N_2 и H_2, произ-во HNO_3. В старейшем газофазном (нитрозном) способе произ-ва H_2SO_4 окисление SO_2 в SO_3 осуществлялось в присут. оксидов азота. В кои. 19 в. возник контактный процесс, при к-ром окисление SO_2 в SO_3 протекало в присут. Pt, ианесенной иа разл. носители. Впоследствии Pt была заменена V_2O_5 с добавкой K_2O и др. оксидов. Контактным способом получают десятки млн. т H_2SO_4 ежегодно.

Пром. синтез NH_3 из N_2 и H_2 был осуществлен в результате работ Ф. Габера и К. Боша в нач. 20 в. на железных катализаторах при давлениях ок. 300 атм и т-ре 450–500 °C. В настоящее время используют более активные Fe-катализаторы, промотированные V_2O_5, CaO, Al_2O_3 и др. оксидами, что позволяет вести процесс при более низких давлениях и т-рах. Водород для синтеза NH_3 получают путем двух последоват. каталитич. процессов: конверсии CH_4 или др. углеводородов ($CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$) на Ni-катализаторах и конверсии образующегося оксида углерода ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). Для достижения высоких степеней превращения последиюю р-цию осуществляют в две стадии: высокотемпературной (315–480 °C) – на Fe–Cr-оксидных катализаторах и низкотемпературной (200–350 °C) – на Cu–Zn-оксидных катализаторах. Наиб. крупный потребитель NH_3 – произ-во HNO_3 окислением NH_3 до NO на Pt и Pt–Rh сетках при 900–950 °C.

В органическом синтезе широкое применение К. началось в 1-й трети 20 в. благодаря работам П. Сабатье, В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского и др. Многочисл. р-ции гидрирования C=C, C≡C, C=O, NO_2-групп протекают на Ni-катализаторах, в числе к-рых Ni на носителях (кизельзуре, Al_2O_3) и скелетный Ni – высокопористый катализатор, получаемый выщелачиванием Ni–Al сплавов. Реже применяют Cu, Co, Pt, Pd. К крупным пром. процессам относится

гидрогенизация жиров, превращ. бензола в циклогексан, нитробензола в анилин. В результате работ С. В. Лебедева и его учеников было создаио произ-во синтетич. каучука. В его осиове лежало получение мономера – бутадиена из этилового спирта по р-ции $2C_2H_5OH \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O + H_2$ на смешанном оксидном катализаторе, сочетающем дегидратирующую, дегидрирующую и конденсирующую ф-ции, необходимые для всех стадий р-ции. Впоследствии моиомеры в произ-ве синтетич. каучука – бутадиен, изопрен, стирол – стали получать каталитич. дегидрированием соответствующих парафинов и олефиов на Al–Cr-оксидных катализаторах. Началось пром. применение экономически еще более выгодного процесса получеиия моиомеров окислит. дегидрированием на разл. оксидах переходных металлов ($RCH_2CH_3 + {}^1/_2O_2 \rightarrow RCH{=}CH_2 + H_2O$).

Широкое развитие в сер. 20 в. получили процессы каталитич. иефтепереработки; среди иих – крекинг углеводородов нефти, для к-рого вначале основными катализаторами были аморфные алюмосиликаты, впоследствии цеолиты, отличающиеся более высокой активностью и большей селективностью по выходу парафиновых и ароматич. углеводородов. Для получения высококачеств. бензинов, дизельных и реактивных топлив применяют каталитич. риформинг, алкилирование, гидрокрекинг и гидроочистку. Катализаторы риформинга – Al_2O_3, биметаллич. системы (Pt–Re иа Al_2O_3), реже оксиды Mo или Cr иа Al_2O_3; алкилирования – H_2SO_4, HF, $AlCl_3$, BF_3; гидрокрекинга (переработки высококипящих фракций нефти под давлением H_2 в низкокипящие) – Al–Co–Mo- и Al–Ni–W-системы. Близкие по составу катализаторы применяют в процессах гидроочистки, в к-рых под давлеиием H_2 тяжелые фракции нефти подвергаются обессериванию с выделением H_2S; удаляются также азот- и кислородсодержащие соед. в результате гидрогенолиза соответствующих хим. связей В условиях гидроочистки металлич. Ni-, Co-, Mo-, W-катализаторы превращаются в сульфиды (подробнее см. в статьях *Каталитический крекинг, Каталитический риформинг*).

Каталитич. переработка угля в моторное топливо началась в 20–30-х гг. 20 в. в двух вариантах: прямая гидрогенизация угольной пасты и синтез углеводородов по Фишеру – Тропшу иа Co- и Fe-содержащих катализаторах. После 2-й мировой войны в связи с быстрым развитием нефтепереработки эти процессы утратили свое значение, однако затем интерес к каталитич. переработке угля возобновился в связи с начавшимся истощением запасов нефти. Появились новые катализаторы, были созданы опытно-пром. и отдельные пром. устаиовки. Наиб. перспективен т. иаз. Мобил-процесс, включающий газификацию угля, синтез метанола и послед. превращ. его в смесь углеводородов с большим выходом ароматич. углеводородов C_8–C_{12} на высококремнистых цеолитах с сечением пор, приближающимся к поперечному размеру соответствующих ароматич. молекул.

К иаиб. крупиотониажным процессам каталитич. окисления относятся: окисление этилена в этиленоксид на серебряных катализаторах, окисленне метанола в формальдегид на серебре или молибдате Fe, окисление пропилена в акролеин и окислит. аммонолиз пропилена с получением акрилонитрила на молибдате Bi. Высокая селективность последних двух процессов достигается за счет введения в катализатор оксидных добавок; применяют шести- и даже восьмикомпонентные оксидные катализаторы. Из гомог. жидкофазных процессов в пром-сти применяют окисление этилена в ацетальдегид в водном р-ре, содержащем соли Cu и Pd, получение винилацетата окислением смеси C_2H_4 и CH_3COOH в присут. аиалогичного катализатора и др. Каталитич. полимеризация получила развитие после открытия в 50-х гг. 20 в. К. Циглером и Дж. Наттой стереоспецифич. полимеризации олефинов на галогенидах, оксидах и др. соед. металлов IV–VIII групп (Ti, Zr, V, Cr, Mo и др.) с сокатализаторами – металлоорг. соед. Al и нек-рых др. металлов I–III групп. В этих процессах получают кристаллич. полиолефины с регулярной структурой – полиэтилен, полипропилен, полибутадиен и др (подробнее см. в статьях *Катализаторы окисления, Катализаторы полимеризации, Катализаторы процессов нефтепереработки*)

Каталитич. синтезы на основе CO быстро развиваются в связи с возрастающим значением ненефтяного сырья. Разработан пром. процесс получения уксусной к-ты карбонилированием метанола в присут. очень малых кол-в солей Rh. Быстро возрастает применение К. для очистки отходящих пром. газов доокислением вредных орг. примесей в CO_2 на катализаторах глубокого окислення: металлах, простых оксидах (MnO_2, Fe_2O_3), шпинелях ($CuCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$) и др. Перспективна также разработка катализаторов, селективно удаляющих вредные серосодержащие примеси (H_2S, SO_2) из отходящих пром. газов и прир. газа. В 70-х гг. 20 в. возникло иовое направление каталитич. очистки – удалеиие примесей из выхлопных газов автомобилей. Катализатор в дожигателях выхлопиых газов должен доокислять примеси углеводородов и CO до CO_2, а также восстанавливать оксиды азота до N_2. Используют в дожигателях Pt, Pd, Rh, нанесенные на иосители.

Лит. Проблемы кинетики и катализа, т 1–19, Л – М, 1935–85, Боресков Г К, Катализ, ч 1–2, Новосиб., 1971, Томас Ч, Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, пер с англ, М, 1973, Гейтс Б, Кетцир Дж, Шуйт Г, Химия каталитических процессов, пер с англ, М, 1981, Крылов О В, «Кинетика и катализ», 1985, т 26, № 2, с 263–74, Advances in catalysis, v 1–35, N Y.–L., 1948–87

О В Крылов

КАТАЛИЗА́ТОРЫ, в-ва, изменяющие скорость хим. р-ции или вызывающие ее, но не входящие в состав продуктов.

Различают К. гомог. и гетерог. катализа. Типичные К. для гомог. катализа – протоиные и апротонные к-ты, основания, нек-рые комплексы металлов, для гетерогенного – металлы, оксиды металлов, сульфиды и др. Р-ции одного и того же типа могут протекать в условиях как гомогеиного, так и гетерог. катализа. Так, для кислотно-основных р-ций типичные К. – р-ры к-т и оснований или твердые тела с кислотными (Al_2O_3, TiO_2, ThO_2, алюмосиликаты, цеолиты и др.) или основными [CaO, BaO, MgO, $Ca(NH_2)_2$ и др.] св-вами (см. *Гетерогенный катализ, Гомогенный катализ, Кислотно-основной катализ*). Для окислит.-восстановит. р-ций иаиб. распространенными К. являются переходные металлы (Pt, Pd, Ni, Fe, Co), оксиды (V_2O_5, MnO_2, MoO_3, Cr_2O_3), в т. ч шпинели, сульфиды (MoS_2, WS_2, CoS), а также полупроводники, не имеющие в своем составе переходных элементов.

Требования, предъявляемые к катализаторам. К., используемые в пром-сти, должны обладать постоянной высокой каталитич. активностью, селективностью, мех. прочностью, термостойкостью, устойчивостью к действию каталитич. ядов, большой длительностью работы, легкой регенерируемостью, определенными гидродинамич. характеристиками, незначительной стоимостью. Эти требования относятся, в первую очередь, к К. для гетерог. катализа.

Единой теории подбора К. ие существует. Миогие К., широко применяемые в пром-сти, подобраны эмпирич. путем. Однако развитие представлений о механизме катализа позволяет сформулировать нек-рые принципы подбора К., пригодных для отдельных типов р-ций. Принимая за осиову ту или иную теорию действия К., стремятся найти к.-л. независимую, хорошо изученную характеристику К., к-рую можно связать с каталитич. активностью. Напр., установлены корреляции активности К. с числом *d*-электроиов иа орбитали катиона (для простых оксидов), параметром кристаллич. решетки, электрич. проводимостью, зарядом и радиусом иона, эиергией хим. связи, кислотностью и др. Основой этих корреляций, как правило, является положение элементов, входящих в К., в периодич. системе.

В технол. расчетах каталитич. активность определяется скоростью р-ции, отнесенной к единице объема или массы К. (см. *Активность* катализатора), и зависит от его хим. состава. Поскольку формирование св-в К. происходит не только во время его приготовления, ио и во время эксплуатации, метод приготовления К. должен учитывать возможность образования активных центров в условиях катализа. Кроме того, во мн. случаях активиость пром. К. увеличивают добавлением *промоторов* (сокатализаторов).

В гетерог. катализе активность К., как правило, пропорциональна его уд. пов-сти. Большой уд. пов-стью обладают пористые высокодисперсные К. или К., полученные нанесением активных компонентов на пористые носители (см. *Нанесенные катализаторы*). С уменьшением размера частиц уд. пов-сть возрастает. Однако при малых частицах и малых диаметрах пор возможен переход р-ции из кинетич. области во внутреннедиффузионную, когда внутр. пов-сть зерна катализатора не полностью участвует в р-ции. Степень использования внутр. пов-сти К. можно повысить, применяя т. наз. бидисперсные структуры, состоящие, напр., из мелких плотных зерен малого радиуса (неск. десятков нм), соединенных в более крупные пористые частицы размером 10^3–10^4 нм. В случае нанесенных катализаторов дисперсность активного компонента, как правило, не влияет на скорость диффузии, т. к. структура пор создается носителем.

Селективностью К. называют отношение скорости накопления целевого продукта к сумме скоростей всех превращ. исходного в-ва. Можно выделить неск. факторов, к-рые определяют селективность и связаны с составом гетерог. К. Т. наз. эффект ансамбля определяется числом атомов К., с к-рыми взаимод. одна молекула реагента. При окислении углеводородов на оксидных К. продукты парциального окисления (альдегиды, к-ты и т. д.) образуются при взаимод. молекулы с одним-двумя атомами кислорода пов-сти К., а продукты глубокого окисления (CO_2 и H_2O) – при взаимод. с неск. атомами кислорода. Поэтому разбавление в твердом р-ре активного оксида неактивным ведет к увеличению селективности К. в р-ции парциального окисления. Аналогичные эффекты ансамбля наблюдаются для р-ций олефинов при разбавлении каталитически активных металлов (Ni, Pt, Pd) в сплавах неактивными (Cu, Ag, Au); для гидрирования олефинов нужна одноточечная адсорбция, для их гидрогенолиза – многоточечная, поэтому при таком разбавлении возрастает селективность гидрирования.

Селективность может также изменяться благодаря изменению электронных св-в и окружения активных центров К. (т. наз. эффект лиганда). Кроме того, в р-циях сложных орг. молекул большое значение имеет преимуществ. образование продукта, близкого по своей форме и размерам к размерам микропор К. Напр., при алкилировании толуола метанолом на цеолитах наблюдается макс. селективность образования *п*-ксилола, т. к. поперечное сечение его молекулы меньше, чем у *м*- или *о*-ксилола, и он легко диффундирует по микропорам цеолита диаметром 0,6 нм.

В сложных многостадийных р-циях применяют многофазные многокомпонентные К. Их селективность выше благодаря тому, что каждая стадия сложной р-ции ускоряется своим компонентом К. Таковы, напр., Bi–Mo–Fe–Co–Ni–K-оксидные К. окислит. аммонолиза пропилена.

Селективность К. зависит также от его пористости, размера зерен и характера их укладки. Если целевой продукт является промежуточным в цепи последоват. р-ций, увеличение пористости снижает селективность К. относительно этого продукта. Применение высокопористых К. в этом случае невыгодно. Так, при парциальном окислении C_2H_4 до этиленоксида используемое в качестве К. серебро наносят на непористый носитель – корунд (α-Al_2O_3), чтобы предотвратить глубокое окисление продукта в мелких порах.

Механич. прочность К. обеспечивает его длит. эксплуатацию. Прочность определяется кол-вом контактов между зернами К. и при увеличении пористости уменьшается. Поэтому в неск. случаях подбирают оптим. пористость К. для сохранения его прочности при необходимом значении внутр. пов-сти. В реакторах с неподвижным слоем К. должны быть устойчивы к давлению лежащих выше слоев, мех. воздействиям при загрузке и выгрузке, изменению т-ры, эрозии потоком жидкости или газа, в реакторах с псевдоожиженным слоем – к истиранию при ударах частиц друг о друга и о стенки реакторов. Повышение мех. прочности К. достигается применением спец. методов приготовления – таблетированием при высоких давлениях, применением инертных связующих (SiO_2, графит) и т. д. В псевдоожиженном и в движущемся слоях применяют зерна К. сферич. формы с гладкой пов-стью.

Термостойкость К. особенно важна для первых по ходу реагента слоев К. в экзотермич. р-циях, когда выделение тепла может вызвать рекристаллизацию и дезактивацию К. Для предотвращения рекристаллизации К. наносят на термостойкие носители. В процессах с большим тепловым эффектом применяют теплопроводные носители для устранения местных перегревов. Напр., К. глубокого окисления углеводородов наносят на нихромовую проволоку. В состав К. включают также добавки, предотвращающие рекристаллизацию вследствие разъединения кристалликов К. Такова роль Al_2O_3 в составе железного катализатора синтеза NH_3.

Устойчивость К. к действию *ядов каталитических* определяется спецификой взаимод. последних с К. Металлич. К. отравляются соед. кислорода (H_2O, CO), серы (H_2S, CS_2 и др.), N, P, As и др. в-вами, образующими более прочную хим. связь с К., чем реагирующие в-ва. На оксидные К. действуют те же яды, однако оксиды обычно более устойчивы к отравлению. В процессах крекинга, риформинга и др. р-ций углеводородов К. отравляются в результате покрытия их слоем кокса. Кроме того, К. могут дезактивироваться из-за мех. покрытия пов-сти пылью, к-рая вносится извне или образуется при катализе. Дезактивация К. может быть предотвращена тщательной очисткой реагентов от ядов; иногда для этого используют предварит. каталитич. очистку сырья на спец. К.–форконтактах.

Способность К. к регенерации позволяет использовать его многократно. Регенерация К. так же специфична, как и действие ядов. Кокс удаляется с пов-сти К. окислением O_2 воздуха до CO_2 и H_2O (обычно при 500–700 °С), летучие яды – путем нагрева К. После длит. работы К. очищают обработкой к-той, щелочью или орг. р-рителями. Необратимо отравленные К., в особенности содержащие ценные металлы, подвергают полному растворению с послед. извлечением этих металлов и использованием их для нового приготовления.

Из гидродинамич. характеристик наиб. значение имеет гидравлич. сопротивление слоя К., к-рое уменьшается с ростом размера гранул и доли своб. объема между ними. Однако при больших размерах гранул К. процесс может перейти во внутреннедиффузионную область. Для нахождения оптим. решения применяют К. в форме таблеток или колец разной высоты и диаметра. В автомобильных дожигателях выхлопных газов используют керамич. монолитные блоки со сквозными каналами, на стенки к-рых нанесены активные компоненты, напр. Pt или Pd на Al_2O_3.

Стоимость К. обычно составляет неск. % от стоимости продукта, напр. при крекинге - менее 1%, при синтезе NH_3 на Fe-катализаторах 1–2%, в произ-ве акрилонитрила на сложных оксидных К. – 5%, в произ-ве формальдегида из CH_3OH, где применяется дефицитное серебро, – до 8%. Наиб. дороги К., содержащие благородные металлы. В США 25% общей стоимости К. составляют Pt-катализаторы очистки выхлопных газов автомобилей (ок. 370 млн. долл. в 1983).

Приготовление К. Для К. с развитой уд. пов-стью наиб. распространение получил метод осаждения из водных р-ров солей с послед. прокаливанием образующихся соединений. Мн. оксиды металлов получают осаждением гидроксидов из р-ров солей под действием щелочи с послед. прокаливанием. При этом предпочтительно использование водного NH_3, поскольку отпадает необходимость отмывки осадка от щелочных металлов. При увеличении pH среды образуется гидроксид, содержащий примеси основных солей. Для большинства гидроксидов металлов размер частиц после осаждения составляет 4–5 нм. В дальнейшем более р-римые гидроксиды могут подвергаться рекристаллизации с образованием укрупненных частиц размером 10–10^3 нм.

Для получения смешанных оксидных К. применяют методы осаждения из смеси разл. солей, напр. осаждение не-

растворимых $CoMoO_4$ из р-ров молибдата аммония и нитрата кобальта. Для получения сложных оксидных и гидроксидных осадков используют методы комплексообразования, напр. образование оксалатных комплексов при взаимод. ионов Al(III), Cr(III), Fe(III) с щавелевой к-той или оксалатом аммония. Осадок К. после фильтрования, центрифугирования или декантации и промывки сушат. При этом удаляется кристаллизац. вода и создается первичная пористая структура К. При дальнейшем прокаливании гидроксидов происходит превращ. их в оксиды, а в ряде случаев – взаимод. между оксидами и др. хим. или фазовые превращения. Напр., при прокаливании смеси гидроксидов Co и Cr образуется $CoCr_2O_4$, применяемый в качестве К. глубокого окисления углеводородов. Уд. пов-сть и пористость при разложении гидроксидов возрастают. При совместном разложении смеси двух гидроксидов степень дисперсности К. значительно выше, чем при разложении чистых в-в.

Методы осаждения позволяют изменять в широких пределах уд. пов-сть и пористость получаемых К. Недостаток методов осаждения для пром. применения – большой расход реактивов, значительные объемы сточных вод. Поэтому К. часто получают непосредств. разложением твердых солей – чаще всего нитратов, карбонатов, оксалатов и т. д., при нагр. к-рых образуются твердый оксид, CO_2, H_2O и оксиды азота; последние из-за токсичности приходится улавливать. Для получения хромоксидных К. используют также разложение аммониевых солей, напр. хромата и бихромата аммония. Метод разложения твердых солей редко применяют для получения сложных оксидных систем вследствие разл. т-р разложения солей разных металлов, что не позволяет получать равномерно распределенные смеси оксидов.

Твердые К. с высокой уд. пов-стью и каталитич. активностью готовят механохим. методами с использованием разл. дробилок и мельниц (см. *Измельчение*), что позволяет также значительно снизить т-ру синтеза сложных оксидов из простых. Перспективен плазмохим. метод – пропускание исходных в-в, напр. р-ра, содержащего соли металлов, через плазмотрон, т. к. уменьшается кол-во сточных вод в произ-ве К. Прогрессивный способ получения высокодисперсных К. – распылит. сушка, заключающаяся в быстром обезвоживании суспензии К. вследствие разности парциальных давлений паров жидкости в окружающей среде и на пов-сти движущихся капель высушиваемого К. Таким методом получают однородные частицы сферич. формы с размерами порядка 100 мкм, напр. в произ-ве алюмосиликатных К.

Металлич. (реже оксидные) К. готовят обычно нанесением активного компонента на носитель. При проведении р-ций в кинетич. области выгодно равномерное распределение К. по всему объему пористой гранулы носителя, во внутреннедиффузионной области – распределение активного компонента вблизи наружной пов-сти гранулы. Выбранный носитель (Al_2O_3, силикагель и т. д.) пропитывают р-ром, содержащим необходимые компоненты К., подвергают сушке и нагреванию. Для равномерного распределения активного компонента на носителе применяют спец. режимы сушки. Окончательно металлич. К. требуемой дисперсности формируются при нагревании, восстановлении оксидов на носителе газами-восстановителями (H_2, CO) перед катализом или непосредственно во время катализа.

Пористые металлич. К., т. наз. скелетные, получают из двух- или многокомпонентных сплавов каталитически активных металлов (Ni, Co, Cu, Fe) с Al или Si с послед. выщелачиванием Al или Si р-рами электролитов, отгонкой в вакууме или др. методами. Напр., для приготовления широко применяемых скелетных Ni-катализаторов гидрирования (Ni-Ренея) в расплав Al вводят Ni и затем медленно охлаждают. При этом образуется мелкокристаллич. структура Ni и его соединений с Al (Ni_3Al, NiAl, Ni_2Al_3 и др.). Охлажденный сплав подвергают дроблению и обработке р-ром NaOH. Полученный К. пирофорен, поэтому его хранят и транспортируют под слоем масла. Перед использованием активируют H_2 при 120–200 °C. Уд. пов-сть 5–50 мг/г, диаметр пор 2–12 нм.

Среди плавленых металлич. К. наиб. распространение получили плавленые железные К. синтеза NH_3. Их готовят плавлением железа в индукционных печах, вводя при этом промоторы Al_2O_3 и SiO_2. При окислении расплава кислородом вводят др. промоторы – K_2O, CaO. Охлажденный К. дробят, просеивают и восстанавливают азотно-водородной смесью в колонне синтеза или в спец. аппарате.

Для получения правильной геом. формы зерен К. используют разл. формовочные машины. Цилиндрич. гранулы получают выдавливанием (экструзией) влажной массы с помощью массивного винта (шнека) через отверстия нужного диаметра, после чего разрезают полученный жгут на отдельные цилиндрики. Последние м. б. закатаны в сферич. гранулы в спец. грануляторах. Плоские цилиндрич. таблетки получают прессованием сухого порошка на таблеточных машинах (см. *Таблетирование*).

Лит.: Боресков Г. К., в сб.: Катализаторы и каталитические процессы, Новосиб., 1977, с. 29–56; Мухленов И. П., Технология катализаторов, 8 изд., Л., 1988; Научные основы производства катализаторов, [под ред. Р. А. Буянова], Новосиб., 1982; Адхазов Т. Г., Марголис Л. Я., Глубокое каталитическое окисление органических веществ, М., 1985, гл. I. *О. В. Крылов.*

КАТАЛИЗА́ТОРЫ ГИДРИ́РОВАНИЯ, в-ва, ускоряющие присоединение водорода к ненасыщ. орг. соединениям.

К катализаторам гомогенного гидрирования относятся р-римые комплексные соед. на основе платиновых (Pt, Ru, Rh, Ir) и др. переходных металлов, напр. $RuCl_2(PPh_3)_3$, $RhCl(PPh_3)_3$ (катализатор Уилкинсона), $[CoH(CN)_5]^{3-}$ и др. (см. *Гидрирование, Металлокомплексный катализ*). Их наиб. часто используют для гидрирования олефинов, ацетиленов, кетонов; они обладают высокой селективностью.

Катализаторы гетерогенного гидрирования – обычно многокомпонентные каталитич. системы на основе платиновых и др. переходных металлов, а также их оксидов или сульфидов. Нанесенные оксидные К. г., применяемые обычно для гидрирования в газовой фазе, получают осаждением гидроксидов металлов из р-ров их солей на пористый носитель или пропиткой последнего р-ром соли активного компонента, затем следует сушка и восстановление. Пористые К., применяемые обычно для гидрирования в жидкой фазе, готовят выщелачиванием сплавов, содержащих активный в р-ции гидрирования металл, напр. Ni, Co, Fe, Cu, Pt, Re (см. *Катализаторы*). Наиб. распространение такие К. г. получили в нефтеперерабатывающей пром-сти в процессах гидроочистки и гидрообессеривания нефтяных фракций и остатков, *гидрокрекинга, каталитического риформинга.* Более подробно см. *Катализаторы процессов нефтепереработки.*

Для пром. гидрирования растит. масел и животных жиров используют обычно никельсодержащие катализаторы, промотированные Cu, Ti, Zr и Mo, при деструктивной гидрогенизации угля – нек-рые соед. Sn, MoS_2, WS_2 и WS_2–NiS–Al_2O_3, обладающие высокой каталитич. активностью.

При гидрировании ароматич. соед. в качестве катализаторов используют Ni, Pd или Pt. Гидрирование бензола в присут. Ni или Pt обычно проводят в стационарном слое катализатора при т-рах от 65 до 250 °C, давлении 0,5–3,5 МПа; селективность катализаторов ок. 95%.

Для гидрирования фурана в ТГФ используют Ni, Os или Pd на оксидных носителях (Al_2O_3, алюмосиликат, кизельгур); процесс проводят при 80–140 °C, давлении 0,5–1,5 МПа; селективность катализаторов ок. 75%.

Лит.: Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г., Химия каталитических процессов, пер. с англ., М., 1981; Гильдебраид Е. И., Фасман А. Б., Скелетные катализаторы в органической химии, А.-А., 1982; Мастерс К., Гомогенный катализ переходными металлами, пер. с англ., М., 1983. *В. В. Лунин.*

КАТАЛИЗА́ТОРЫ ДЕГИДРИ́РОВАНИЯ, ускоряют отщепление водорода от орг. соединений. К К. д. относятся гл. обр. разл. твердые в-ва, к-рые по составу можно разделить на неск. групп: 1) оксиды щел.-зем., переходных элементов и РЗЭ, напр. Ca, Zn, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Mo, Th – К. д. спиртов, парафинов, олефинов, циклоалканов, циклоалкенов, гетероциклич. соед.; 2) сульфиды, теллуриды, стибниды, арсениды,

селениды Mo, Ca, Zn, Cd, Zr, Ga, Pb, Cr, Ni, Mo, Re и др.–К. д. спиртов и циклоалканов; 3) бориды, нитриды, карбиды, силициды, фосфиды V, Zr, Ti, Cr, Mo, W–К. д. циклоалканов; 4) металлы–Ni, Cu, Rh, Ir, Re, Os, Ru, Pd, Pt–К. д. спиртов, циклоалканов. нафтенов, парафинов, олефинов, гетероциклич. соединений

Катализаторы перечисл классов в виде индивидуальных соед. используются в осн. в теоретич. исследованиях для установления связи между их физ.-хим. и каталитич. св-вами. При проведении пром. процессов всегда используют многокомпонентные каталитич. системы.

В пром-сти для дегидрирования линейных и разветвленных алканов в олефины используют обычно алюмохромовые, алюмомолибденовые и алюмоплатиновые катализаторы. Напр., для превращ. бутаиа в бутен применяют катализаторы на основе оксида Cr, к-рые получают пропиткой носителя р-рами соед. Cr с послед. формованием гранул и прокаливанием. Такой катализатор работает короткими циклами по 0,2–0,5 ч при 570–590 °С; т-ра регенерации 640–650 °С, продолжительность 0,2–0,5 ч; выход бутеиов 31% по массе при селективности катализатора 75%.

К. д. олефинов в диолефины–в осн. смешанные алюмохромовые, железохромовые и кальцийникельфосфатные катализаторы. Для дегидрирования бутенов и изопентенов наиб. применение находит последний. Процесс на этом катализаторе проводят короткими циклами по 0,25–0,5 ч при 600–650 °С и разбавлении сырья водяным паром; выход олефинов ок. 45% по массе при селективности катализатора ок. 90%. Получают такой К. д. совместным осаждением фосфатов Ca, Ni и Cr. Для дегидрирования бутена используют также железохромцинковый катализатор, работающий циклически по 4–12 ч при 580–630 °С и разбавлении сырья водяным паром (регенерируют такой К. д. паровоздушной смесью); выход бутадиена ок. 22% по массе при селективности катализатора 76–78%. Такой катализатор м. б. получен смешением оксидов Fe и Zn (1,9 : 1) с р-ром CrO_3 с послед. восстановлением Cr^{6+} до Cr^{3+} орг. восстановителем и прокаливанием при 500–550 °С.

Алюмохромовые и железохромовые катализаторы используют для дегидрирования алкилбензолов. Основной К. д. этилбензола в стирол–оксидный железохромкалиевый. Процесс на нем проводят при т-ре ок. 600 °С при разбавлении сырья водяным паром; выход стирола ок. 63% по массе при селективности процесса ок. 90% Такой катализатор м. б. получен смешением оксидов Fe и Cr с р-рами K_2CO_3 и промотора с послед. формованием гранул и их прокаливанием при 600–650 °С.

Для дегидрирования циклоалканов и циклоалкенов применяют обычно платиновые и палладиевые катализаторы на активир. угле, Al_2O_3, $CaCO_3$ и спец. керамич. носителях. В нек-рых случаях используют также ианесенные никелевые катализаторы.

Дегидрирование алканов с образованием ароматич. соед. (дегидроциклизация парафинов) проводят при 500–550 °С на катализаторе, содержащем оксиды Al, Cr и V, дегидрирование нафтенов в циклоолефины–на оксидном катализаторе при т-ре 500–600 °С.

К. д. спиртов–в осн. разл. соед. меди, напр. хромат(III) меди, в нек-рых случаях–нанесенные никелевые катализаторы, промотированные оловом.

Лит Крылов О. В. Катализ неметаллами, М., 1967, Томас Ч., Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы, пер с англ., М., 1973, Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов, М., 1978

А. А. Слинкин

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ, ускоряют р-ции окисления мол. кислородом. Используются в процессах парциального (неполного) и глубокого окисления хим. соединений.

Катализаторами парциального окисления орг. соед. обычно являются оксиды. Из металлич. К. о. используют лишь Ag. Оксидные К. о., как правило,–сложные многокомпонентные системы, состоящие из простых или сложных оксидов металлов V–VIII групп. Наиб. активны К. о., обладающие высокой энергией связи металл–кислород, такие, как оксиды Mo, Bi, Co, Fe, K и др. Соединение этих оксидов в многокомпонентный К. о. увеличивает его селективность.

В пром-сти на катализаторах неполного окисления проводят ряд след. многотоннажных процессов.

1. Окисление этилена до этиленоксида с использованием металлич. Ag (10–15%), нанесенного на α-Al_2O_3, обладающий малой уд. пов-стью; частичное отравление катализатора хлорсодержащими добавками увеличивает селективность катализатора.

2. Окисление CH_3OH в формальдегид; для смесей с соотношением CH_3OH : воздух = 1 : 1 используют проволочную сетку из Ag или Ag на α-Al_2O_3, для смесей с содержанием CH_3OH < 9% – $Fe(MoO_4)_3 + MoO_3$.

3. Окисление пропилеиа в акролеин, изобутилена в метакролеин и окислит. аммонолиз пропилена в акрилонитрил в присут. молибдена Bi с добавками $CoMoO_4$ и молибдатов Fe, а также в присут. оксидных олово- и урансурьмяных К. о. Послед. окисление акролеина и метакролеина в акриловую и метакриловую к-ты происходит иа оксидах V и Mo.

4. Окислит. дегидрирование бутилена в бутадиеи, изопентана в изопрен, этилбензола в стирол в присут. молибдата Bi или ферритных шпинелей, содержащих наряду с оксидами Fe оксиды Mn, Zr, Cr.

5. Окисление бензола в малеиновый ангидрид проводят на $V_2O_5 + MoO_3$, нафталина во фталевый ангидрид–на $V_2O_5 + K_2SO_4$, нанесенных на SiO_2, *о*-ксилола во фталевый ангидрид–на ванадиевотитановом К. о.

6. Окисление бутана в малеиновый ангидрид в присут. ванадийфосфорных К. о., модифицироваиных оксидами Ti, Zn, Te и др. Для неполного окисления CH_4, C_2H_6 и C_3H_8 селективные К. о. в пром-сти не применяют.

Важнейший процесс окисления неорг. соед.–превращ. SO_2 в SO_3 при получении H_2SO_4. Для этого процесса используют металлич. К. о.–Pt на Al_2O_3 или более активные и устойчивые ванадийоксидные К. о., напр. бариево-алюмованадиевый $V_2O_5 \cdot 12SiO_2 \cdot 0{,}5Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 3BaO \cdot KCl$.

Катализаторы глубокого окисления–металлы платиновой группы Pt, Pd, Rh, реже Ni и Co, а также простые и сложные оксиды металлов VI–VIII групп. Металлич. К. о. отличаются высокой активностью при разл. т-рах. Их используют при дожигании примесей углеводородов, H_2 и CO, содержащихся в воздухе производств. помещеиий и выхлопных газах автомобилей. Для увеличения уд. пов-сти Pt и Pd наносят на Al_2O_3, находящийся на пов-сти спец. огнеупорного керамич. носителя; подобные К. о. имеют вид шариков или блоков со сквозными каналами.

Среди оксидных К. о. наиб. активны соед. с низкой энергией связи металл–кислород. Они обычно эффективны в процессах, протекающих при комнатной т-ре. Наиб. активные К. о. глубокого окисления–сложные оксиды типа шпинелей, такие, как хроматы(III) и кобальтаты(III) Fe, Mn, Co, Cr, а также Co_3O_4 и оксиды типа перовскитов, напр. $LaCoO_3$. При окислении CO в замкнутых системах жизнеобеспечения и в каталитич. обогревателях применяют смешанный катализатор $CoCr_2O_4 + Co_3O_4$. В противогазах для защиты от CO используют гопкалитовые патроны, содержащие К. о. состава: 50% MnO_2, 30% CuO, 15% Co_2O_3, 5% Ag_2O; такой К. о. катализирует р-цию окисления CO до CO_2 и активен выше 0 °С в отсутствие паров воды.

Окисление углеводородов до CO_2 и H_2O проводят в осн. на оксидных К. о. При окислении CH_4 наиб. активны Co_3O_4, Cr_2O_3, MnO, CuO и NiO. Окисление C_2H_4 при 250–400 °С селективно проводят на Cr_2O_3, при 450–600 °С–на Co_3O_4 или CuO. Пропан обычно окисляют в присут. Cr_2O_3, NiO, MoO или V_2O_5. Общих закономерностей в подборе К. о. углеводородов не существует.

К глубокому окислению относят также превращ. NH_3 в NO в произ-ве HNO_3; катализатор–сетка из сплавов Pt с Rh (см. *Азотная кислота*).

Лит Маргодис Л. Я., Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах, М., 1977, Голодец Г. И., Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ, Киев, 1978, Проблемы кинетики и катализа, т. 18, под. ред. О. В. Крылова и Н. Д. Шибаиовой, М., 1981; там же, т. 19, 1985, Сет-

терфилд Ч, Практический курс гетерогенного катализа, пер с англ, М, 1984, Chemical and physical aspects of catalytic oxidation, ed by J L Portefaix and F Figueras, P, 1980 *О В Крылов*

КАТАЛИЗА́ТОРЫ ПОЛИМЕРИЗА́ЦИИ, в-ва, возбуждающие полимеризацию. Ранее К. п. называли любой реагент, способствующий протеканию полимеризации. По мере изучения конкретных процессов выяснилось, что нек-рые реагенты необратимо расходуются на стадии возбуждения полимеризации и входят (в виде концевых групп) в состав образующегося полимера, напр. при радикальной (часто анионной) полимеризации. Такие реагенты названы инициаторами (см. *Инициаторы радикальные*). Термин «К. п.» обычно относят к возбудителям катионной, координационно-ионной и реже анионной полимеризации, хотя и в этих процессах механизм не всегда отвечает классич. определению *катализа* (см. также *Катализаторы*).

Осн. роль К. п.–создание активных центров, на к-рых осуществляется рост макромолекулы. Наряду с природой мономера и среды, природа катализатора определяет механизм процесса, кинетич. характеристики элементарных актов, мол. массу, ММР и пространств. структуру образующегося полимера. В зависимости от природы активных центров различают ионные (катионные и анионные), металлокомплексные, металлоорг. и оксидиометаллич. К. п.

К и о н н ы м катализаторам *катионной полимеризации* относят протонные и апротонные к-ты (HF, H_2SO_4, $AlCl_3$, BF_3, $FeCl_3$ и др.), соли карбония, напр. $Ph_3C^+SbCl_4^-$, оксония ($R_3O^+SbF_6^-$) и др. Все они акцепторы электронов и электронных пар. Большую роль в формировании активных центров играют микропримеси воды, спиртов и др. доноров протона. Эффективность катионных К. п. зависит от величины кислотности комплекса, образующегося при взаимод. компонентов катализатора с мономером.

В пром-сти, используя эти катализаторы, синтезируют ряд полимеров. Так, полиизобутилен с мол. м. 150–225 тыс. получают полимеризацией изобутилена в присут. BF_3 при т-рах от −80 °С до −100 °С, бутилкаучук–сополимеризацией изобутилена и изопрена при т-рах от −80 до −95 °С в присут. $AlCl_3$ или протонир. комплексов этилалюминийсесквихлорида $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, полиформальдегид–полимеризацией триоксана в присут. комплексов BF_3 или солей карбония. Для получения кумароно-инденовых смол в качестве катализаторов используют обычно H_2SO_4 (р-ция экзотермическая, протекает мгновенно), безводный $AlCl_3$ (время р-ции 20–40 мин, т-ра 100–120 °С) или эфираты BF_3.

Катализаторы *анионной полимеризации*–щелочные металлы, их алкоголяты, нафтилид Na, $NaNH_2$, Ph_3CNa, реактивы Гриньяра, литийорг. соед. и др. агенты основного характера. В их присут. полимеризуются мономеры с пониж. электроинной плотностью у двойной связи $CH_2{=}CHX$, где $X = NO_2$, CN, COOR, C_6H_5, $CH{=}CH_2$, а также нек-рые лактоны, силоксаны и др. Процессы с участием катализаторов анионной полимеризации в ряде случаев характеризуются низкой скоростью передачи и обрыва цепи, что приводит к образованию т. наз. живущих полимеров.

В пром-сти такие катализаторы используют для синтеза каучуков, полиáмидов, полисилоксанов и др. Так, синтез каучука из бутадиена м. б. осуществлен под действием металлич. Na (по Лебедеву) или Li, пром. синтез полиизопрена - под действием металлич. Li, синтез поли-ε-капроамида в присут. гидроксидов, карбонатов или гидридов щелочных металлов при 140–260 °С.

М е т а л л о к о м п л е к с н ы е К. п. получают взаимод. соед. переходных маталлов IV–VIII гр. (напр., $TiCl_3$, $TiCl_4$, VCl_4, $VOCl_3$, $ZrCl_4$, $NiCl_2$ и др.) с орг. производными металлов I–III гр. (напр., AlR_3, AlR_2Cl, ZnR_2, RMgCl и др.). Такие К. п. наз. *Циглера–Натты катализаторами*

Широкое распространение находят металлокомплексные каталитич. системы, закрепленные на неорг. и орг. носителях. При использовании твердых и нанесенных комплексных К. п. большое значение имеет их дисперсный состав, площадь пов-сти, объем пор, прочность. На твердых микросферич. катализаторах можно получать в ходе синтеза частицы полимера заданного размера. Наиб. перспективны для полимеризации олефинов катализаторы Циглера–Натты, получаемые закреплением галогенидов Ti и V на пов-сти носителей, содержащих Mg (напр., MgO, $MgCl_2$, полиэтилен с привитыми фрагментами MgR и MgCl). Напр., с использованием таких титанмагниевых катализаторов можно получать неск. т полиэтилена и ок. 100 кг полипропилена на 1 г катализатора.

С использованием металлокомплексных К. п. получают стереорегулярные полимеры. Напр., К. п. на основе р-римых соед. Zr и метилалюмоксанов $[Al(CH_3)O]_{6-20}$ проявляют высокую активность при полимеризации этилена ($25 \cdot 10^6$ г полиэтилена на 1 г Zr); в их присутствии можно получать полиолефины со спец. св-вами. Так, при полимеризации пропилена в присут. метилалюмоксана и *бис*-циклопентадиенилцирконийдихлорида образуется атактич. полипропилен, в присут. алюмоксана и хирального этилен-*бис*-тетрагидроинденилцирконийдихлорида–изотактич. полипропилен, под действием оптически активного изомера цирконоцена и алюмоксана–оптически активный полимер. Стереоспецифичность действия металлокомплексных К. п. определяется природой переходного металла, лигандным окружением центр. атома, типом решетки катализатора и носителя и т. п. (см. *Координационно-ионная полимеризация, Металлокомплексный катализ*).

М е т а л л о о р г. К. п.–орг. производные металлов IV–VIII гр. Используют для полимеризации диенов, ацетиленов, циклоолефинов. Активные центры полимеризации диенов–π-аллильные комплексы металлов, строение к-рых определяет микроструктуру образующегося полимера. Полимеризация циклоолефинов протекает с участием активных центров, включающих карбеновые комплексы типа $\sim CH_2:MX$.

О к с и д н о м е т а л л и ч. К. п. обычно содержат оксиды Cr, Co и Mo. Используются, как и металлоорг. К. п., для полимеризации олефинов и диенов. Напр., для полимеризации этилена (130–160 °С; давление 4 МПа) применяют оксиднохромовый катализатор с содержанием Cr на носителе (обычно алюмосиликате) ок. 25% по массе. Стереоспецифичность этих К. п. значительно ниже, чем у металлокомплексных.

Лит Катионная полимеризация, под ред П Плеша, пер с англ, М, 1966, Шварц М, Анионная полимеризация, пер с англ, М, 1971, Чирков Н М, Матковский П Е, Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах, М, 1976, Долгоплоск Б А, Тинякова Е И, Металлоорганический катализ в процессах полимеризации, М, 1982, Catalytic polymerisation of olefins, ed by T Keii, K Soga, Tokyo, 1986 *Ф С Дьячковский*

КАТАЛИЗА́ТОРЫ ПРОЦЕ́ССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБО́ТКИ, ускоряют каталитич. крекинг, гидрообессеривание, гидрокрекинг, гидродеароматизацию, риформинг и др.

К а т а л и з а т о р ы к р е к и н г а–гл. обр. цеолитсодержащие; обычно микросферические (пылевидные) с размером частиц 20–100 мкм. Содержат 12–25% по массе цеолита типа Y в декатионир. форме с РЗЭ (остаточное кол-во $Na_2O < 1\%$) и 35–50% Al_2O_3. Осн. физ.-хим. показатели: насыпная масса 0,7–0,9 г/см^3, уд. пов-сть 90–180 м^2/г, уд. объем пор 0,4–0,5 см^3/г, средний радиус пор 3,0–4,0 нм, степень превращ. стандартного сырья на катализаторе, стабилизированном обработкой водяным паром при 775 °С в течение 6 ч (индекс стабильной активности), 48–55%. Осн. способ получения состоит из след. последоват. операций: введение в гель или золь SiO_2 цеолита и (или) каолина, гомогенизация смеси, активация р-рами солей РЗЭ, распылит. сушка, в процессе к-рой происходит формирование частиц катализатора, и прокаливание. В т. наз. гелевых схемах получения для удаления ионов Na из матрицы катализатора гель промывают до или после распылит. сушки. Использование такого катализатора в совр. установках обеспечивает получение 42–48% по массе высокооктанового бензина, 15–20% легкого газойля и 12–20% газа при расходе катализатора 0,1–0,5 кг/т переработанного сырья. Катализатор регенерируют нагреванием при 700–760 °С до остаточного содержания кокса 0,05–0,15%. При этом для дожигания СО в регенераторе к основному катализатору

добавляют специальный (0,05–0,1% Pt на Al_2O_3), позволяющий увеличить глубину выжигания кокса, повысить на 3–5% выход бензина и полностью исключить выбросы CO в атмосферу.

Особенность т. наз. золевой технологии – формирование структуры гранул и осуществление гелеобразования в процессе распылит. сушки суспензии, содержащей все необходимые компоненты катализатора. На заключительной стадии м. б. использована промывка катализатора с целью более полного удаления ионов Na. По этой технологии обычно получают высокоглиноземные катализаторы, содержащие до 50% Al_2O_3, а также более 20% ультрастабильного цеолита типа Y в декатионир. форме с РЗЭ. Используют их обычно для крекинга мазута. При получении шариковых катализаторов сначала формуют шарики алюмосиликата с одноврем. введением суспензии цеолита, к-рые далее подвергают синерезису, катионному обмену, активации и термич. обработке. Такой катализатор с диаметром частиц 3–6 мм содержит (в % по массе): 10–11 Al_2O_3, 84–87 SiO_2, 0,2–0,4 Fe_2O_3, 3,5–3,7 РЗЭ (La_2O_3), 0,27–0,3 Na_2O; насыпная масса 0,68–0,69 г/см^3, уд. пов-сть 230–260 м^2/г, уд. объем пор 0,5–0,53 см^3/г, средний диаметр пор 7,0–8,0 нм, индекс стабильной активности 49–55%. Средний срок сменяемости пром. катализатора крекинга 5–6 лет. См. также *Каталитический крекинг.*

Катализаторы гидрообессеривания нефтепродуктов – преим. алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые, содержащие (в % по массе): 2–7 CoO (NiO), 12–20 MoO_3, 63–76 Al_2O_3. Осн. пром. способы получения – соосаждение гидроксидов металлов в водной суспензии $Al(OH)_3$ или пропитка водными р-рами солей металлов сформованного и прокаленного носителя. По первому способу полученную каталитич. массу отжимают на фильтре, промывают водой, упаривают, формуют, сушат и прокаливают; по второму – из $Al(OH)_3$ готовят носитель с заданной пористой структурой в виде прокаленных гранул, на к-рые затем наносят металлы адсорбцией из водных р-ров солей, сушат и прокаливают. Активность катализаторов, приготовленных методом пропитки, как правило, выше, чем полученных методом соосаждения. Выпускают катализаторы обычно в оксидной форме. Перед использованием в них вводят серу: осернение с помощью H_2S (3–10% по массе) проводят в газовой фазе в токе H_2 при ступенчатом повышении т-ры в интервале 300–370 °С; осернение с помощью сырья, содержащего 1–2% по массе сераорг. соед., – при 270–330 °С, скорость подъема т-ры 12–25 °/ч; при использовании для осернения элементарной серы в реактор поверх слоя катализатора загружают 3–8% по массе S, нагревают до 120–140 °С при 0,5–0,7 МПа, через 2–2,5 ч т-ру повышают до 180–200 °С, давление до 2–2,5 МПа и выдерживают 2–3 ч. Такие катализаторы характеризуются уд. пов-стью 160–250 м^2/г, насыпной массой 500–800 кг/м^3, уд. объемом пор 0,4–0,7 см^3/г, диаметром пор 4,0–8,0 нм. Нек-рые катализаторы гидрообессеривания содержат промоторы – SiO_2, TiO_2, ZrO_2 и др. в кол-ве до 10% по массе. Степень обессеривания сырья 70–99%. Срок службы катализатора 2–6 лет с числом регенераций 1–3. См. также *Гидрообессеривание.*

Катализаторы дearоматизации – в осн. металлы VIII гр. (Ni, Pt, Pd, Rh, Ru), нанесенные в кол-ве 0,4–1% по массе на Al_2O_3, цеолит или др., а также сульфиды Ni, Co, Mo и W. Металлич. катализаторы на Al_2O_3 наиб. активны, однако чувствительны к контактным ядам, поэтому требуется предварит. очистка сырья от сераорг. соед.; металлич. катализаторы на цеолитах можно использовать для переработки сырья с содержанием сераорг. соед. до 0,2% по массе. Сульфидные катализаторы не восприимчивы к контактным ядам.

Металлич. катализаторы на Al_2O_3 получают пропиткой сформованного и прокаленного носителя водными р-рами солей, цеолитсодержащие – введением металла (металлов) в цеолитный компонент катионным обменом с послед. формованием и термообработкой, а также нанесением металла на внеш. пов-сть цеолитных кристаллов с послед. формованием со связующим (γ-Al_2O_3) и термообработкой или нанесением металла на связующее с послед. формованием с цеолитом. Общая стадия – подготовка цеолита (декатионирование, катионный обмен, деалюминирование). Для получения термостабильного цеолитного компонента с низким содержанием Na_2O применяют ступенчатое деалюминирование с использованием комплексообразователя или одноврем. деалюминирование и катионный обмен при повыш. т-ре. Цеолитсодержащие катализаторы активируют термообработкой в атмосфере H_2, O_2, воздуха или инертного газа, в результате к-рой происходит удаление адсорбц. воды и формирование активной металлич. фазы в мелкодисперсном состоянии. Катализаторы, предназначенные для переработки сернистого сырья, подвергают предварит. осернению аналогично катализатору гидрообессеривания.

Катализаторы гидрокрекинга полифункциональны, т. к. обеспечивают одноврем. протекание р-ций крекинга, гидрирования, изомеризации, гидрообессеривания. В зависимости от целевой направленности процесса, технологии и вида сырья применяют один полифункциональный катализатор или систему катализаторов. Для гидрокрекинга вакуумного газойля с преимуществ. получением бензиновых фракций наиб. эффективны катализаторы на основе поливалентных катионных форм цеолита типа Y со степенями декатионирования 45–60% и катионного обмена с РЗЭ 40–45%. Гидрирующую ф-цию в таких катализаторах выполняют металлы Pt-группы или оксиды Ni(Co) и Mo; для усиления крекирующей ф-ции в катализатор вводят галогениды или оксиды металлов, а также проводят деалюминирование цеолита. Для получения реактивных и дизельных топлив наиб. эффективны цеолитсодержащие катализаторы на основе декатионир. форм фожазитов с РЗЭ в сочетании с оксидами Ni, Mo и Al, а также катализаторы на основе гидросиликатов Ni, Co и Mg. Для гидрокрекинга прямогонных бензинов применяют катализатор, содержащий до 60% по массе цеолита типа Y с РЗЭ в сочетании с оксидами Ni и Mo, наиесенными на Al_2O_3 (см. *Гидрокрекинг*).

Процесс селективного гидрокрекинга высокопарафиинистого сырья проводят на цеолитах со специфич. молекулярно-ситовым действием по отношению к парафинам (морденит, эрионит, оффретит, высококремнеземистые цеолиты типа пентасила; см. *Цеолитсодержащие катализаторы*). Катализаторы состоят из 60–70% по массе модифицир. цеолита (обычно в Н- или катионной форме), гидрирующего металла [обычно металла Pt-группы в кол-ве 0,1–10% или оксидов Ni(Co), Mo(W) в кол-ве 2–10% по массе] и связующего (обычно Al_2O_3). На высококремнеземистых цеолитах или на катализаторах типа эрионита при 340–400 °С, 3–4 МПа и объемной скорости 1,5–2,5 ч$^{-1}$ из прямогонных фракций или бензольно-толуольных рафинатов получают бензин А-76 с выходом 85–95%. В аналогичных условиях гидрокрекингом вакуумного газойля высокопарафинистых нефтей в присут. катализаторов иа основе высококремнеземистых цеолитов получают осиову турбинных, трансформаторных, изоляционных и индустриальных масел.

Катализаторы риформинга полифункциональны. Гидрирующую и дегидрирующую ф-цию осуществляют металлы VIII гр. (Pt, Pd), кислотную – носитель (Al_2O_3), в к-рый обычно вводят галоген. В пром. установках применяют алюмоплатиновые (содержание Pt 0,5–0,65% по массе, галогена 0,7–1,75%), а также би- или полиметаллич. катализаторы – алюмоплатиновые (0,3–0,4% по массе Pt), промотированные Re, Ir, Ge, Pb, Sn и др. металлами.

Получают катализаторы риформинга обычно пропиткой носителя р-ром платинохлористоводородной к-ты $H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$; промоторы вводят в катализатор в виде водных р-ров солей. Для всех катализаторов риформинга требуется глубокая очистка сырья от соед. серы [до $(1–4)\cdot 10^{-4}$% по массе] и осушка циркуляц. газа [содержание влаги не более $(4–5)\cdot 10^{-5}$% по массе]. См. также *Каталитический риформинг.*

Лит Суханов В П , Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд , М , 1979, Технология катализаторов, под ред И П Мухленова 2 изд., Л , 1979, Каталитические процессы глубокой переработки нефти М , 1980, Радченко Е Д , Нефедов Б К , Алиев Р Р , Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки, М , 1987 *Б К. Нефедов*

КАТАЛИЗА́ТОРЫ СИНТЕЗА НА ОСНО́ВЕ CO И H_2, применяются для получения из смеси CO и H_2 углеводородов и орг. соед., содержащих функц. группы.

Для синтеза углеводородов используют гл. обр. никелевые, кобальтовые и железные катализаторы. Те из них, в к-рых активным началом является Ni^0 применяют в произ-ве метана из CO и H_2, содержащихся в газах синтеза NH_3, металлургич. и разл. хим. произ-в Получают их осаждением из р-ров солей Ni на носитель (Al_2O_3, алюминат K, SiO_2 или др.) с послед. прокаливанием и восстановлением H_2, а также сплавлением, спечением или напылением металла. Катализаторы активны при атм. давлении и 200–300 °С.

Для синтеза жидких и твердых углеводородов используют в осн. кобальтовые и железные катализаторы. Первые получают осаждением Co на носитель из р-ров $Co(NO_3)_2$ под действием соды или пропиткой иосителя тем же р-ром с послед. сушкой (100 °С) и восстановлением H_2 при 350–400 °С. Активный катализатор содержит 30–33% Co. Носители – синтетич. алюмосиликаты, кизельгур, цеолиты и цеолитсодержащие композиции Введение в состав катализатора ZrO_2 или TiO_2 повышает выход высших парафиновых углеводородов. Синтез бензина и дизельного топлива в пром-сти осуществляют из CO и H_2 (получают из прир. газа или угля) с использованием катализатора, содержащего 33% Co (восстановлен до Co^0 на 50–55%), 3,3% MgO, 3,3% ZrO_2, 60,4% аморфного алюмосиликата или кизельгура. Р-цию осуществляют при 170 200 °С и давлеиии 0,1 - 1 МПа (см. *Фишера – Тропша синтез*).

Железные катализаторы м. б. осажденными и плавлеными. Первые получают обработкой р-ра $Fe(NO_3)_3$ [с небольшим кол-вом $Cu(NO_3)_2$] содой с послед. смешением с жидким стеклом и восстановлением водородом при 230 °С. Полученный катализатор содержит ок. 74% Fe (в т. ч. 20–30% Fe^0, 45–50% Fe^{2+} и 30–35% Fe^{3+}), 18% SiO_2, 4% K_2O и 4% металлич. Cu. Синтез углеводородов проводят с использованием стационарного слоя катализатора при 220–250 °С и давлеиии 2,5 МПа. При атм. давлении идет преимуществ. образование смеси олефинов C_2-C_4 и CH_4.

Плавленые железные катализаторы получают плавлением прир. руды или окалины проката с послед. промотированием (напр., MgO, CoO, TiO_2) и восстановлением водородом в псевдоожиженном слое при 400 °С. Синтез углеводородов осуществляют в реакторах со взвешеиным слоем порошкообразного катализатора при 200–280 °С и давлении 2–2,5 МПа. Для синтеза алканов C_1-C_4 активен также $Rh(CO)_{12}-AlCl_3$ - Al, работающий при 150–170 °С и атм. давлении.

Среди катализаторов синтеза спиртов и др. орг. соед., содержащих функц. группы, наиб. распространены оксидные катализаторы, содержащие оксиды Zn и Cr или Cu, Zn и Cr (см., напр , *Бутиловый спирт, Метиловый спирт*). Для синтеза т. наз. изобутилового масла в пром-сти применяют смесь ZnO и Cr_2O_3 в соотношении 1 : 1, промотированную K_2O (1% по массе) на графите. Образующийся продукт содержит 50–55% CH_3OH, 10–13% изобутанола, по 1–3% пропанола, олефинов, кетонов и высших спиртов, 22–26% H_2O.

Для синтеза спиртов, гликолей, альдегидов, карбоновых к-т и их ангидридов используют также комплексные соед. металлов VIII гр., напр. Rh, Ru, Pd, Os, с добавлением сокатализаторов (галогеноводородов, алкилгалогенидов) и фосфинов (см. *Гидроформилирование, Металлокомплексный катализ*)

Лит Сторч Г , Голамбик Н , Андерсон Р Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, пер с англ , М 1954 Химические вещества из угля, под ред Ю Фальбе, пер с ием , М 1980 Лапидус А Л , Савельев М М , «Хим пром-сть», 1985, № 5 с 11 16 *А Л Лапидус*

КАТАЛИТИ́ЧЕСКИЙ КРЕ́КИНГ, термокаталитич. переработка нефтяного сырья с целью получения продуктов меньшей мол. массы – компонентов высокооктановых бензинов, легкого газойля, углеводородных газов C_3-C_4 и др К к один из важнейших процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти. Внедрению К.к в пром-сть в кон 30-х гг. 20 в. (США) способствовало создание эффективного с большим сроком службы катализатора на основе алюмосиликатов (Э. Гудри, 1936). Осн. достоинство процесса – большая эксплуатац гибкость: возможность перерабатывать практически любые нефтяные фракции в высококачеств. продукты; сравнительная легкость совмещения с др. процессами, напр. с алкилированием, гидрокрекингом, гидроочисткой, адсорбц. очисткой, деасфальтизацией и т. д Такой универсальностью объясняется весьма значит. доля К. к. в общем объеме переработки нефти, напр. в 1984 в США – более 30%, в Зап Европе – 10%

Физико-химические основы процесса. К. к. проводят в прямоточных реакторах с восходящим потоком микросферич катализатора (т. наз. лифт-реакторах) или в реакторах с нисходящим компактным слоем шарикового катализатора Отработанный катализатор непрерывно выводят из реакторов и подвергают регенерации путем выжига кокса в отдельном аппарате. Типичные для обеих модификаций процесса рабочие параметры: т-ра соотв. в реакторе и регенераторе 450 - 520 и 650–750 °С; давление до 0,4 МПа; время контакта углеводородного сырья с микросферич. катализатором ок 3 с, объемная скорость подачи сырья для К. к. с шариковым катализатором 1–3 $ч^{-1}$, массовое соотношение катализатор сырье, или кратность циркуляции катализатора, от 3 1 до 8 . 1, расход катализатора 0,3–0,4 кг/т сырья.

В обоих случаях при К. к. происходят след. основные р-ции: разрыв связей С—С, т. наз. перераспределение водорода (гидрирование и дегидрирование), деалкилирование, дегидроциклизация, полимеризация, конденсация. Соотношение скоростей этих р-ций зависит от состава сырья, типа катализатора и условий проведения процесса.

При К. к. парафиннов образуются гл. обр. менее высокомол. алканы и олефины, причем содержание последних увеличивается с повышением мол. массы сырья. Более высокомол. парафины расщепляются легче в отличие от низкомолекулярных. Крекинг парафинов нормального строения сопровождается вторичными р-циями, приводящими к образованию ароматич. углеводородов и кокса, и обычно происходит труднее и менее глубоко, чем расщепление изопарафинов. Нафтеновые углеводороды с длинными алкильными цепями при К. к. превращаются в алкилнафтеновые или алкилароматич. углеводороды со сравнительно короткими боковыми цепями. Крекинг ароматич. углеводородов (преим. алкилароматических) сопровождается их деалкилированием и переалкилированием, а также конденсацией. При деалкилировании образуются парафиины, олефины и алкилароматич. соединения меньшей мол. массы. Реакц. способность ароматич. углеводородов возрастает с увеличением их мол. массы. Конденсация ароматич. углеводородов друг с другом или с иепредельными соед. приводит к образованию полициклич. углеводородов, что способствует отложению кокса на пов-сти катализатора

Наряду с упомянутыми происходят след. важные вторичные р-ции: изомеризация, полимеризация, циклизация и др р-ции с участием олефинов, образующихся при крекинге сырья; алкилирование ароматич. углеводородов, приводящее к более тяжелым продуктам, к-рые способны алкилироваться дальше или конденсироваться с образованием кокса и т д. Поскольку отложеиию кокса на пов-сти катализатора способствуют все вторичные р-ции, интенсивность их оценивают соотношением выходов бензина и кокса Чем выше это соотношение, тем селективнее процесс

Кол-во и качество продуктов крекинга зависят от характера сырья, типа катализатора и технол. режима процесса. При этом влияние заданных параметров (давление, т-ры нагрева сырья в трубчатой печи и реакторе, а также время контакта исходной фракции с катализатором) оценивают обычно по изменению степени превращения сырья. Последняя равна сумме выходов бензина, газообразных углеводо-

родов и кокса и достигает на совр установках К. к 70–80% по массе

Выбор т-ры определяется характеристиками катализатора и сырья и, прежде всего, временем их контакта, технол. схемой и назначением процесса, устройством реакторного блока. Повышение т-ры способствует возрастанию глубины конверсии сырья, постепенному уменьшению выхода бензина, усилению коксообразования, а также увеличению степени ароматизации продуктов крекинга, что приводит к повышению октанового числа бензина и снижению цетанового числа компонентов дизельного топлива. Макс. выход газойлевых фракций достигается при сравнительно низких т-рах крекинга, бензина и углеводородов C_3–C_4 – при высоких.

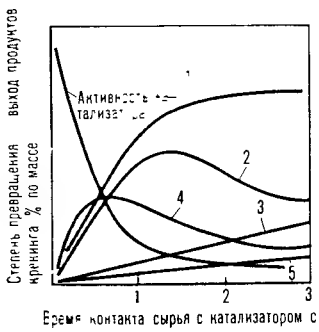


Рис 1 Влияние времени контакта сырья с катализатором на степень его превращения (1), выходы бензина (2) газообразных углеводородов (3), легкого газойля (4), кокса (5) и изменение активности катализатора при постоянной т ре

Изменение времени контакта сырья с катализатором сказывается на степени его превращ. и выходах продуктов крекинга (рис. 1). Чем меньше продолжительность пребывания сырья в реакц. зоне, тем ниже глубина его конверсии. Уменьшение времени контакта м. б скомпенсировано более высокой активностью катализатора и повышением т-ры. При равных активности катализатора и т-ре возрастание времени контакта приводит к увеличению степени превращения сырья.

На первых пром. установках К к давление в реакторе и регенераторе не превышало 0,07 МПа В дальнейшем с целью интенсификации выжига кокса с пов-сти катализатора давление было увеличено до 0,4 МПа При этом возрастание затрат энергии на сжатие воздуха, подаваемого на регенерацию катализатора, компенсируется, как правило, использованием энергии отходящих дымовых газов, образующихся при выжиге кокса, напр установкой турбины для привода воздушного компрессора Поскольку с увеличением давления коксообразование значительно возрастает, выход кокса стремятся уменьшить разбавлением сырья обычно водяным паром, что особенно важно при переработке тяжелого нефтяного сырья.

Один из осн. параметров К. к – кратность циркуляции катализатора. Регулирование ее позволяет поддерживать тепловой баланс процесса, стабилизировать работу установки крекинга и обеспечить необходимые технико-экономич. показатели Кол-во циркулирующего катализатора на установках большой единичной мощности очень велико, напр. на установке мощностью 2 млн т/год перерабатываемого сырья – от 1000 до 1500 т/ч

К. к. может осуществляться как с поглощением теплоты (разрыв связей С—С), так и с ее выделением (напр., гидрирование, изомеризация, алкилирование, циклизация) В осн. преобладают эндотермич р-ции, при этом суммарный тепловой эффект определяется разл. факторами, напр характеристиками катализатора и сырья и степенью его превращения Необходимая для проведения процесса теплота выделяется при выжиге кокса с пов-сти катализатора

Первыми катализаторами К. к. служили кислые глины (монтмориллониты), замененные затем аморфными алюмосиликатами, к-рые применяли более 30 лет. С нач 70-х гг. в технологии К. к. используют кристаллич. алюмосиликаты или *цеолитсодержащие катализаторы*. Известно более 100 их модификаций для крекинга, различающихся по структуре, составу, св-вам и назначению (см. также *Катализаторы процессов нефтепереработки*). Содержание важнейших компонентов (в %): цеолита 18–50, РЗЭ 1,5–4,5, Al_2O_3 до 50. Осн. достоинства: высокая активность, стабильность (устойчивость к каталитич. ядам и повыш т-рам), селективность, мех прочность, хорошая текучесть, небольшой расход и др.

По активности и селективности цеолитсодержащие катализаторы значительно превосходят аморфные алюмосиликаты Активность катализаторов крекинга принято оценивать по выходу бензина, напр. при переработке сырья в стационарном слое катализатора (табл. 1). В начале работы установки крекинга на свежезагруженном катализаторе наблюдается заметное уменьшение его активности, однако в дальнейшем она становится постоянной (равновесной).

Табл 1 **ВЫХОД ПРОДУКТОВ ПРИ КРЕКИНГЕ ПАРАФИНИСТОГО ГАЗОЙЛЯ**, % по массе

Продукт	Катализатор	
	аморфный	цеолитсодержащий
Бензин	38	45
Легкий газойль	24	20
Тяжелый газойль	12	10
Смесь углеводородов C_3 C_4 (жирный газ)	16	18
Смесь углеводородов C_1 C_2 и H_2 (сухой газ)	4	3
Кокс	6	4

В условиях коксообразования, совместного действия высоких т-р, каталитич. ядов и др. факторов поддержание активности катализатора обеспечивается его стабильностью. Созданы катализаторы, к-рые сохраняют необходимые эксплуатац. св-ва даже при накоплении на их пов-стях содержащихся в сырье металлов, преим. Ni и V, в кол-вах, во много раз превышающих обычно наблюдаемые (10–12 тыс. мас. ч. на млн.) Для повышения стабильности катализаторов применяют разные методы, напр. улучшают их структуру

Селективность кристаллич. алюмосиликатов также выше, чем у аморфных. при одинаковой степени превращения сырья (напр., 80%) выход бензина увеличивается вследствие снижения выходов газообразных продуктов и кокса (табл. 1). Снижение расхода катализатора обеспечивается наряду с его стабильностью повыш. мех. прочностью и плотностью (чем она больше, тем меньше потери с газовыми потоками).

Текучесть и устойчивая циркуляция катализатора в осн. зависят от его гранулометрич состава – распределения частиц по размерам. Преобладающий размер шариков для установок с движущимся катализатором от 3 до 4 мм. Оптим. распределение по размерам частиц для установок с микросферич. катализатором составляет:

Фракция, мкм	Содержание, % по массе
0 20	1,5 2,0
0 40	16-17
0 80	65 70
0 105	85 90
0 149	98,5-99

При приготовлении катализаторов содержание мелких (до 40 мкм) и крупных (более 105 мкм) фракций ограничивают из-за неудовлетворит. улавливания в циклонах и меньшей прочности. На практике преобладает средний размер частиц ок 60 мкм.

Для повышения эффективности К. к. созданы также пассиваторы на основе Sb, позволяющие уменьшить дезактивирующее действие металлов (Ni, V); промоторы на основе Pt для окисления CO, образующегося при выжиге кокса; добавки для связывания S, способствующие снижению выбросов в окружающую среду оксидов серы, и т. д.

В связи с необходимостью углубления переработки нефти в качестве сырья для К. к. все шире используются тяжелые

нефтяные фракции с высоким содержанием металлов и коксообразующих в-в В случае переработки такого сырья расход катализатора для поддержания нужной его активности существенно возрастает (иногда до 3–4 кг/т сырья) вследствие отравления его металлами и воздействия повыш т-р при регенерации Поэтому одно из направлений совершенствования К к – создание катализаторов с повыш термич стабильностью, способных при низком расходе длит период сохранять высокую активность Кроме того, разрабатываются катализаторы с целью повышения октанового числа бензина, достижения макс выхода средних дистиллятных фракций и др

Сырье и целевые продукты. Сырье легкое – керосино-газойлевые фракции (выкипают в пределах 200–350 °С), тяжелое – вакуумные газойли (350–500 °С) В СССР особенно распространены вакуумные газойли (напр, западносибирской нефти) с концом кипения ок 500 °С, характеристики к-рых приведены ниже

Плотн (при 20 °С) г/см^3	0 903–0 910
Фракционный состав °С	
начало кипения	312 330
выкипает	
10%	370–390
50%	430–440
90%	474–505
конец кипения	510–515
Углеводородный состав % по массе	
парафино-нафтеновые	46–48
ароматические	52 54
Содержание	
металлов (Ni или V) мас ч на млн	0 25 0 35
азота % по массе	0 10 0 12
серы % по массе	1 5 1 8
Коксуемость % по массе	0 1 0 2

Примеси в сырье металлов, коксообразующих в-в, а также азотистых и сернистых соед оказывают отрицат влияние на К к Так, при повыш содержании Ni увеличивается коксообразование – разрушается цеолит катализатора, Na – заплавляются его поры Возрастанию отложений кокса способствует также повышение коксуемости сырья Увеличение содержания азота приводит к дезактивации и снижению селективности катализатора, возрастание содержания соед серы – к повышению ее концентрации в продуктах крекинга Поэтому стремятся ограничить, напр, коксуемость исходных нефтяных фракций значением, не превышающим 0,3% по массе, а содержание в сырье Ni + V и Na – 1мас ч на млн

Один из самых рациональных способов подготовки нефтяных фракций для К к – *гидроочистка*, позволяющая значительно повысить степень превращ сырья и выход бензина, а также снизить коксообразование и содержание серы в продуктах крекинга В табл 2 приведены данные по гидроочистке и К к в лифт-реакторе тяжелых фракций западносибирской нефти

Табл 2 **ВЛИЯНИЕ ГИДРООЧИСТКИ НА КАЧЕСТВО И РЕЗУЛЬТАТЫ КРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ**

Показатель	Сырье	
	прямогонное (неочищенное)	гидроочищенное
Качество сырья		
Плотн (при 20 °С) г/см^3	0 940	0 840
Фракционный состав °С выкипает		
5%	275	265
50%	410	399
95%	498	496
Содержание % по массе		
азота	0 4	0 3
серы	1 3	0 2
Основные характеристики крекинга		
Степень превращения % по массе	63 0	69 5
Выход % по массе		
бензина	42 7	48 1
кокса	5 5	4 6

При К к обычно ок 40% серы, содержащейся в сырье, превращ в H_2S, а 3–4% и 20–28% попадают соотв в бензиновую фракцию и легкий газойль, остальное кол-во – в тяжелый газойль и кокс Посредством гидроочистки удается, как правило, снизить выбросы с топочными газами из регенератора оксидов серы и ее содержание в бензине (до $\leqslant$ 0,1%) и легком газойле (до 0,5%)

С нач 80-х гг благодаря созданию спец катализаторов появилась возможность использовать в качестве сырья нек-рые *мазуты* (табл 3) При этом мазуты типов I и II можно подвергать К к непосредственно, мазуты типа III – после предварит подготовки (гидроочистки, деметаллизации, деасфальтизации с применением селективных р-рителей или адсорбционно-каталитич очистки)

Табл 3 **ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ МАЗУТОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА**

Тип	Содержание металлов мас ч на млн	Коксуемость % по массе
I	до 10	до 5
II	до 30	5 10
III	св 30	10–20

Осн целевые продукты К к бензин (фракция C_5 195 °С, средний выход 45% в расчете на массу сырья), газообразные углеводороды (C_3 – C_4, 18%), легкий газойль (фракция 195–350 °С, 19%), тяжелый газойль (фракция выше 350 °С, 10%), побочные продукты сухой газ (2%), кокс (4 5%) Бензиновую фракцию с октановым числом по исследовательскому методу 91 94 используют как компонент товарных бензинов, углеводороды C_3 - C_4 для алкилирования, а также в виде сжиженного газа или для получения метил-*трет*-бутилового эфира, применяемых как *альтернативные топлива* Легкий газойль компонент дизельного топлива с цетановым числом 20, в мягких условиях крекинга (т-ра ок 450 °С, время контакта ок 1 с, малоактивный катализатор) удается снизить степень ароматизации продукта и повысить его цетановое число примерно до 30 Возможны варианты К к с макс отбором бензина или легкого газойля

Выход % по массе	Вариант 1	Вариант 2
Бензина	48	35
Легкого газойля	15	30
Углеводородов C_3 C_4	22	15

Тяжелый газойль – компонент топочного мазута или сырье для коксования В качестве целевых продуктов выделяют также фракцию 195–270 °С сырье для произ-ва реактивных топлив, иафталина и др ароматизир фракцию 270–420 °С - сырье для получения техн углерода (сажи) или флотореагентов Сухой газ применяют как топливо, кокс сжигают в регенераторе

Схемы промышленных установок. Принципиальная технол схема подогрев сырья в трубчатой печи, смешение нагретого сырья с потоком регенерир катализатора, собственно К к в реакторе, разделение реакц смеси в ректифи кац колонне на целевые продукты, конденсация, охлажденне и вывод продуктов с установки, обработка катализатора водяным паром в десорбере, выжиг в регенераторе кокса, отложившегося на пов сти катализатора, и возврат его в реактор

Наиб распространены установки К к с микросферич катализатором (рис 2) Подогретое в трубчатой печи (топке) сырье подают в т наз узел захвата, где оно тонко распыливается и встречается с потоком регенерир катализатора Крекинг осуществляют, как правило, в лифт-реакторе в режиме пневмотранспорта катализатор перемещается

снизу вверх парами сырья при линейных скоростях потока 10–12 м/с. Высота реактора (к-рый представляет собой стальную футерованную изнутри трубу), обеспечивающая необходимое время контакта сырья с катализатором, обычно составляет 30–35 м. Применяют также реакторы др. конструкций, напр. с кипящим слоем катализатора. Пары продуктов крекинга и непревращенное сырье после отделения от катализатора в циклонных сепараторах, расположенных в сепарац. пространстве реактора, разделяют в ректификац. колонне, из к-рой в систему возвращают т. наз. шлам – смесь тяжелого газойля с катализатором. Отработаный катализатор из сепараторов поступает в десорбер, где с пов-сти катализатора отдувают адсорбированные и увлеченные потоком углеводороды

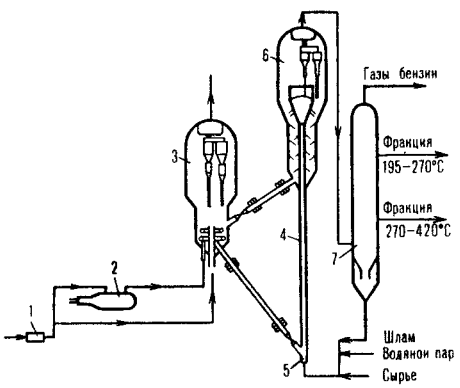


Рис 2 Установка крекинга с микросферич катализатором 1 воздушный компрессор, 2 топка, 3 регенератор, 4 лифт-реактор, 5 узел распыла (захвата) сырья, 6 десорбер, 7 ректификац колонна

Выжиг кокса, содержание к-рого на катализаторе достигает 0,8–1,0% по массе, проводят нагретым воздухом в регенераторе – стальном цилиндрич аппарате высотой до 30 м. Типичные параметры регенерации кол-во катализатора 85% от всей загрузки (остальная часть – в реакторе и десорбере), расход воздуха на 1 кг кокса 12 15 кг, время выжига кокса от 5 до 30 мин; интенсивность выжига от 20 до 80 кг/ч на 1 т катализатора; остаточное содержание кокса от 0,1 до 0,25% Теплоту топочных газов, образующихся при выжиге кокса и сгорании CO, используют для получения водяного пара в котле-утилизаторе. В ряде случаев дожиг CO наряду с применением промоторов проводят также термически (при т-рах до 830 °С). Выбор условий регенерации, типа (стабильности) и кол-ва догружаемого свежего катализатора позволяют установить его равновесную оптим активность и необходимые выходы целевых продуктов. Регенерир. катализатор снова самотеком поступает в лифт-реактор и т обр. непрерывно циркулирует в системе.

Осн особенности установок К к. с лифт-реакторами: большая единичная мощность (до 4–5 млн т/год перерабатываемого сырья), высокотемпературная регенерация катализатора под повыш. давлением (до 0,4 МПа); применение эффективных циклонных сепараторов; длительность межремонтного пробега до 3–4 лет. Находят применение системы с двумя, а также с секционир регенераторами, работающими по противоточной схеме (катализатор движется сверху вниз навстречу воздуху) для достижения большей глубины регенерации. Тенденция на переработку тяжелого сырья требует создания спец. устройств с целью более тщательного его распыливания для облегчения испарения в узле контакта с потоком катализатора, отвода из регенератора избытка теплоты и т. д

Установки К к с движущимся слоем шарикового катализатора еще находятся в эксплуатации, но вследствие недостаточной экономич эффективности свое значение утратили.

Лит Суханов В П , Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд , М , 1979, Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах, под ред С Н Хаджиева, М , 1982, Эрих В Н , Расина М Г , Рудин М Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд , Л , 1985, Смидович Е В , Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов, 3 изд , М , 1980 (Технология переработки нефти и газа, ч 2), Ventuto P B , Habib E T , «Catalysis Rev Sci Eng.», 1978, v 18, № 1, p 1–150

Т Х Мелик-Ахназаров

КАТАЛИТИ́ЧЕСКИЙ РИФО́РМИНГ, каталитич. переработка бензиновых фракций (в осн. прямогонных) под давлением H_2 с целью получения высокооктановых автомобильных бензинов, ароматич. углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.) и водородсодержащего газа. К. р.– один из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехим. пром-сти. Первые пром. установки (40-е гг. 20 в., США), на к-рых использовали алюмомолибденовый катализатор, называли установками гидроформинга; при переходе на платиновые катализаторы последние практически полностью заменены т. наз установками платформинга, мощность к-рых обычно составляет 0,3–1,0 млн. т/год перерабатываемого сырья.

Физико-химические осиовы процесса. К. р осуществляют в реакторах с неподвижным или движущимся слоем катализатора. В первом случае процесс проводят под давлением 1,5–4 МПа, что обеспечивает достаточную продолжительность работы катализатора без регенерации. Во втором случае (давление ок 1 МПа) катализатор непрерывно выводят из реакторов и подвергают регенерации в отдельном аппарате.

Несмотря на разницу в технол оформлении и катализаторах, общий характер превращений углеводородов в обоих случаях одинаковый, различаются только скорости отдельных р-ций. Оси процессы К. р приводят к образованию ароматич. и изопарафиновых углеводородов. Ароматич. углеводороды получают в результате дегидрирования 6-членных и дегидроизомеризации алкилированных 5-членных нафтеновых углеводородов, а также дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Изопарафиновые углеводороды образуются гл. обр. при изомеризации и гидрокрекинге более высокомол. парафиновых углеводородов. Одновременно происходят побочные р-ции – гидрирование и полимеризация непредельных углеводородов, деалкилирование и конденсация ароматич. углеводородов, способствующие отложению кокса на пов-сти катализатора

При К. р. нафтеновые углеводороды на 90–95% превращ. в ароматические; степень конверсии парафиновых углеводородов зависит от давления (табл. 1). С повышением общего давления и одновременно парциального давления H_2 снижается выход ароматич углеводородов и интенсифицируется разложение парафинов; кроме того, уменьшается коксообразование и увеличивается продолжительность работы катализатора без регенерации

Табл 1 **ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ 85–180 °С**

Показатель	Давление, МПа		
	0 7	2 5	3 5
Выход (в расчете на сырье) % по массе			
бензина C_{5+} (т-ра конца кипения 203 *С*)	90 0	80 0	74 0
водорода	3 5	2 0	1 0
углеводородных газов C_1 C_4	6 5	18 0	25 0
Степень превращения парафинов, мол %			
в ароматич углеводороды	45 0	38 0	25 0
в продукты гидрокрекинга	20 0	33 0	45 0
Продолжительность работы катализатора без регенерации	ок 1 мес	до 1 года	> 1 года

Повышение т-ры и увеличение времени контакта сырья с катализатором (снижение объемной скорости подачи сырья) способствуют повышению степени ароматизации и октанового числа бензина, с возрастанием объемного соотношения водородсодержащий газ сырье уменьшается коксообразование и увеличивается продолжительность работы катализатора

Суммарный тепловой эффект К р определяется соотношением глубин протекания отдельных р-ций (дегидрогенизация и дегидроизомеризация происходят с поглощением теплоты, гидрокрекинг - с ее выделением) и составляет от −420 до −1260 кДж/кг Вследствие высокой эндотермичности процесса реакц объем в пром установках разделен, как правило, на три ступени (реактора), причем каждая из них работает в режиме, близком к адиабатическому Между реакторами устанавливают межступенчатые подогреватели газосырьевой смеси В первых ступенях поглощение теплоты велико, т к содержание нафтенов в сырье максимальное С целью равномерного подвода теплоты катализатор размещают по реакторам неравномерно в первом - наименьшее кол-во, в последнем наибольшее

При К р используют алюмоплатиновые катализаторы - металлич Pt, нанесенную на пов-сть Al_2O_3, обработанного хлористыми или фтористыми соед (содержание Pt от 0,36 до 0,62%, галогенов от 0,7 до 1,75%) Увеличение активности, селективности действия и стабильности алюмоплатиновых кат достигается введением в них спец добавок (Re и Ir для гидрирования соед, предшествующих образованию кокса на катализаторе, Ge, Sn и Pb - для предотвращения блокирования Pt коксом) Полиметаллич катализаторы по сравнению с алюмоплатиновыми позволяют осуществлять К р в более жестких условиях, что способствует увеличению выхода целевых продуктов Катализаторы весьма чувствительны к каталитич ядам Так, при проведении процесса на полиметаллич катализаторах содержание в сырье S, N и H_2O не должно превышать соотв 1, 1,5 и 3 мг/кг, а Pb, As и Cu соотв 20,1 и 25 мг/т Поэтому с целью удаления из сырья сернистых, азотистых, кислородсодержащих и металлоорг соед установки К р оборудованы спец блоками гидроочистки с применением алюмокобальт-молибденового или алюмоникельмолибденового катализатора Типичные параметры гидроочистки т-ра 330 400 °С, давление 2 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 6–8 $ч^{-1}$, объемное соотношение водородсодержащий газ сырье (100–500) 1 Необходимый для гидроочистки H_2 (расход на 1 $м^3$ сырья до 50 $м^3$) поступает с установок К р

Сырье и характеристики целевых продуктов. Сырье - бензиновые фракции, выкипающие в пределах 60–190 °С Для получения автомобильных бензинов обычно применяют фракции 85–180 °С Выход и качество бензина (табл 2) и состав водородсодержащего газа (табл 3) зависят от св-в сырья, используемого катализатора и режима процесса Для установок с неподвижным слоем катализатора выходы бензина (с октановым числом 95 по исследоват методу) и H_2 в зависимости от содержания ароматич и нафтеновых углеводородов и фракц состава сырья показаны на рис 1

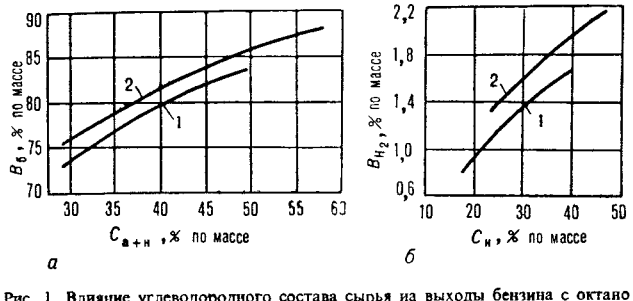


Рис 1 Влияние углеводородного состава сырья на выходы бензина с октановым числом 95 по исследоват методу (*а*) и водорода (*б*) 1 фракция, выкипающая в пределах 85 180 °С, 2 то же в пределах 105 180 °С B_6 B_{H_2} выходы соотв бензина и водорода, $C_{а+н}$ суммарное содержание в сырье ароматич и нафтеновых углеводородов $C_н$ содержание в сырье нафтеновых углеводородов

При получении ароматич углеводородов в качестве сырья применяют узкие бензиновые фракции 62 85 °С - для произ-ва бензола, 95–120 °С толуола, 120 140 °С ксилолов (см табл 4) При одновременном получении неск ароматич углеводородов фракц состав сырья должен быть расширен

Табл 2 ТИПИЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕНЗИНА, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РИФОРМИНГЕ

Показатель	Октановое число по исследоват методу	
	90	95
Плотн (при 20 °С) г/$см^3$	0 785	0,738
Фракционный состав С		
начало кипения	49	42
выкипает		
10%	82	76
50%	135	137
90%	172	170
конец кипения	195	195
Углеводородный состав % по массе		
непредельные	1	1
ароматические	60	65
парафиновые + нафтеновые	39	34
Октановое число (по моторному методу)	80	85

Табл 3 ТИПИЧНЫЙ СОСТАВ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РИФОРМИНГЕ, % по объему

Компоиент	Бензин с октановым числом по исследоват методу	
	90	95
Водород	89	70
Метан	8	13
Этан	2	9
Пропан	1	5
Бутаны и выше		3

Табл 4 ВЫХОД АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ УЗКИХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ОК 65% ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, % по массе

Углеводород	Пределы кипения сырья °С				
	62 85	62 105	62 140	85 140	120–140
Бензол	22	12	7		
Толуол	12	20	20	20	10
Смесь ксилолов (т наз техн ксилол)	2	5	17	30	35
Углеводороды C_9		10	10	10	15

Табл 5 СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКОМ РИФОРМИНГЕ

Углеводород	Плотн при 20 С г/$см^3$	Температурный интервал выкипания продукта в количестве 5 95% С	Степень чистоты продукта мол %
Бензол	0 878	0 2	99 9
Толуол	0 866	0 3	99 5
Этилбензол	0 867	0,2	99 6
о-Ксилол	0 879	0,3	99 2
м Ксилол	0 864	0 5	99 0
п Ксилол	0 861	0 3	99 5
1 2 4-Триметилбензол	0 876	0,5	99 0

Для выделения ароматич углеводородов из жидких продуктов используют спец методы, т к парафиновые и нафтеновые углеводороды близки по т-рам кипения к ароматич углеводородам и образуют с ними азеотропные смеси Бензол, толуол и смесь ксилолов выделяют жидкостной экстракцией с помощью полиэтиленгликолей или сульфолана, индивидуальные углеводороды C_8 и C_9 - адсорбцией и кристаллизацией (*м*- и *п*-ксилолы) или сверхчеткой ректификацией (этилбензол, *о*-ксилол, 1,2,4-триметилбензол) Некрые св-ва указанных углеводородов приведены в табл 5

Схемы промышленных устаиовок. Принципиальная технол. схема К. р.: предварит. гидроочистка сырья; смешение очищенного сырья с водородсодержащим газом и подогрев смеси в теплообменнике; собственно К. р. смеси последовательно в трех (иногда в четырех) реакторах – стальных цилиндрич. аппаратах; охлаждение полученного гидрогенизата; отделение последнего от водородсодержащего газа в сепараторе высокого давления и от углеводородных газов в сепараторе низкого давления с послед. ректификацией на целевые продукты и их стабилизацией; выделение ароматич. углеводородов (только при целевом получении индивидуальных соед.); осушка газов и их очистка от примесей

На установке К р с неподвижным слоем катализатора (рис. 2) гидроочищенное сырье подвергают предварит. стабилизации и ректификации в спец. колонне. Из ее верх. части отводятся легкие фракции, выкипающие до 80–190 °С, и H_2S. Для переработки отбирают фракцию, выкипающую в пределах 80-190 С, последняя в смеси с циркулирующим

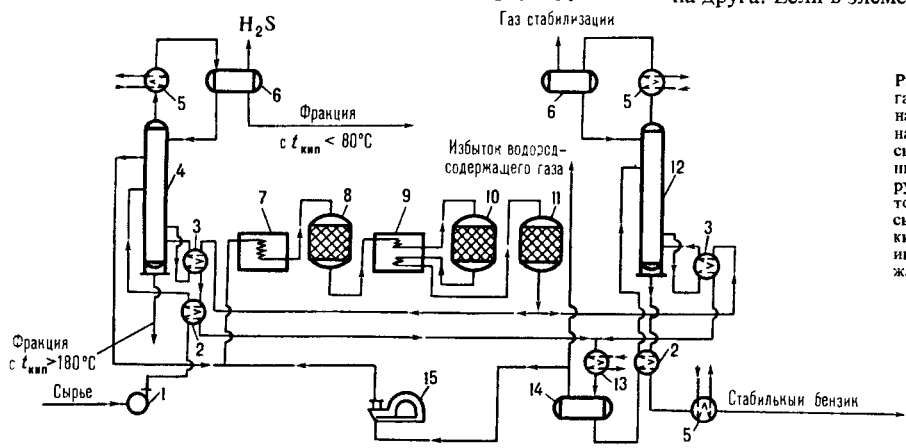


Рис 2 Схема пром установки каталитич риформинга с неподвижным слоем катализатора 1 сырьевой насос, 2 теплообменники, 3 рибойлеры, 4 колонна для предварит стабилизации и ректификации сырья, 5, 13 холодильники, 6 емкости для орошения колонн, 7 – печь для нагрева сырья и циркулирующего водородсодержащего газа, 8, 10, 11 реакторы, 9 печь для межреакторного нагрева газосырьевой смеси 12 колонна для стабилизации жидких продуктов 14 – газосепаратор высокого давления, 15 компрессор для циркуляции водородсодержащего газа

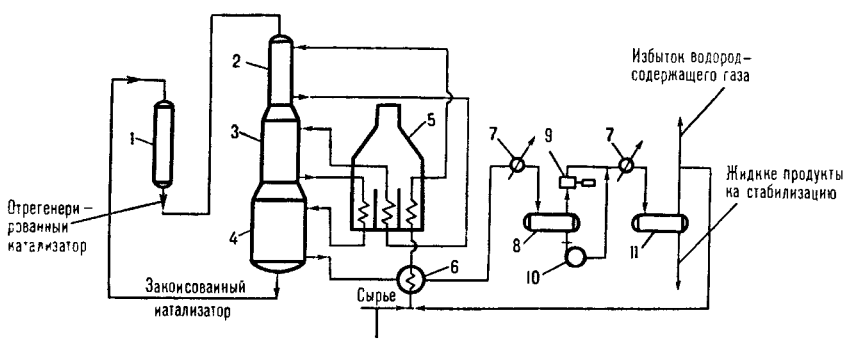


Рис. 3 Схема пром. установки каталитич риформинга с движущимся слоем катализатора. 1 – регенератор, 2–4 – реакторы, 5 – многокамерный нагреватель, 6 – теплообменник, 7 – холодильники, 8, 11 – газосепараторы соотв низкого и высокого давления, 9 компрессор для циркуляции водородсодержащего газа, 10 – насос

водородсодержащим газом поступает в три последовательно соединенных реактора. Жидкие продукты стабилизируются в спец. колонне, газообразные подаются в компрессор для циркуляции водородсодержащего газа Типичные параметры процесса: т-ра 490–530 °С, давление 2–3,5 МПа, объемная скорость подачи сырья 1,5–2,5 $ч^{-1}$, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье 1500 : 1.

На установке К. р с движущимся слоем катализатора (рис. 3) три реактора, выполненных в виде единой конструкции, расположены один над другим. Катализатор из первого (верхнего) реактора перетекает во второй и из второго – в третий, откуда подается в спец. регенератор Регенерир. катализатор вновь поступает в первый реактор Благодаря непрерывному выводу катализатора из реакц зон активность его значительно выше, чем на установках К р со стационарным слоем катализатора. Типичные параметры процесса. т-ра 490–540 °С, давление 0,7–1,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 2-3 $ч^{-1}$, объемное соотношение водородсодержащий газ : сырье (500–800) : 1.

Лит Сулимов А Д , Каталитический риформинг бензинов, 2 изд , М , 1973, его же, Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья, М , 1975, Катализаторы риформинга, Минск, 1976, Суханов В П , Каталитические процессы в нефтепереработке, 3 изд , М , 1979, Промышленные установки каталитического риформинга, Л , 1984, Эрих В Н , Расина М Г , Рудин М Г , Химия и технология нефти и газа, 3 изд , М , 1985, Масляйский Г Н , Шапиро Р Н , Каталитический риформинг бензинов Химия и технология, Л , 1985

А Д Сулимов

КАТАЛИТИ́ЧЕСКИХ РЕА́КЦИЙ КИНЕ́ТИКА. Каталитич. р-ция – циклич. процесс, складывающийся из ряда элементарных р-ций, скорости к-рых описываются *действующих масс законом*. Этот закон имеет простую форму для идеальных газовых смесей, идеальных р-ров и идеальных поверхностных слоев. Последним термином обозначают модель (И. Ленгмюр, 1918), в к-рой пов-сть твердого тела принимается состоящей из определенного числа одинаковых мест (адсорбц. центров), каждое из к-рых способно удержать в адсорбир. состоянии одну частицу – молекулу или атом; при этом частицы, адсорбир. на соседних местах, не влияют друг на друга. Если в элементарной р-ции номер s участвуют в-ва A_1 и A_2 из объемной фазы (газовой или жидкой), в-ва I_1 и I_2 из поверхностного слоя, занимающие на пов-сти доли θ_{I_1} и θ_{I_2} соотв., то скорость р-ции

$$r_s = k_s[A_1]^{a_1}[A_2]^{a_2}\theta_{I_1}^{i_1}\theta_{I_2}^{i_2}\theta_0^z, \qquad (1)$$

где k_s – константа скорости, $[A_1]$ и $[A_2]$ – концентрации A_1 и A_2; a_1, a_2, i_1, i_2 – числа молекул в-в, участвующих в р-ции; θ_0 – доля своб. пов-сти (или, при р-ции в р-ре, доля пов-сти, занятой р-рителем), z – число своб мест пов-сти, к-рые требуются в дополнение к $(i_1 + i_2)$ местам, занятым молекулами I_1 и I_2, для образования активир. комплекса, т.е. переходного состояния (при гетерог. р-ции активир. комплекс подобен адсорбир. молекуле, однако может занимать на пов-сти более одного места). Фактически в р-ции не участвует более 3 частиц, так что те или иные сомножители в (1) всегда отсутствуют. Если отсутствуют θ_{I_1}, θ_{I_2} и θ_0, кинетич. ур-ние (1) определяет скорость гомог. р-ции, если эти сомножители присутствуют, скорость гетерог. р-ции. Ур-ние для r_s, содержащее только величины θ, иногда наз.

законом действующих поверхностей. Ур-ние (1) описывает также процессы адсорбции и десорбции: если адсорбируется в-во А, $z = 1$ и $r_s = k_s[A]\theta_0$; если А десорбируется, $z = 0$ и $r_{-s} = k_{-s}\theta_A$ (индексом $-s$ обозначают величины, относящиеся к элементарной р-ции, обратной по отношению к р-ции номер s).

В случае неидеальных систем правая часть (1) содержит дополнительно т. наз. кинетич. фактор активности, равный произведению коэф. активности вступающих в р-цию в-в, деленному на коэф. активности активир. комплекса.

Зависимость от т-ры констант скорости элементарных р-ций описывается *Аррениуса уравнением*; предэкспоненц. фактор этого ур-ния м. б. вычислен или приближенно оценен как для гомогенных, так и для гетерогенно-каталитич. р-ций с помощью *активированного комплекса теории*. Скорость каталитич. р-ций в идеальной системе вычисляют на основе найденных по ур-нию (1) скоростей составляющих ее элементарных р-ций (см. *Сложные реакции*). В пром. реакторах каталитич. р-ции почти всегда стационарны или квазистационарны (см. *Квазистационарности приближение*). Скорость гетерогенно-каталитич. р-ции относят к единице площади пов-сти катализатора. Для техн. целей ее рассчитывают на единицу массы катализатора или на единицу объема слоя зерен катализатора (см. *Активность* катализатора). Часто итог каталитич. р-ции выражается двумя или более хим. ур-ниями. В таких случаях для расчета скорости образования целевого продукта важна селективность катализатора.

В данной статье К. р. к. рассматривается в предположении, что р-ция происходит в кинетич. области, т. е. на ее скорость не влияют процессы переноса в-ва и тепла. Учет этих процессов, существенно влияющих на скорость мн. гетерогенно-каталитич. р-ций, рассматривается в ст. *Макрокинетика*.

Сопоставление кинетич. ур-ний с опытными данными выполняют по-разному в зависимости от типа реактора. При использовании загрузочного реактора периодич. действия, являющегося замкнутой системой, кинетич. ур-ние интегрируют по времени, обычно используя приближение квазистационарности. В проточном трубообразном реакторе осуществляется стационарная р-ция; кинетич. ур-ние интегрируют по объему слоя катализатора, обычно в приближении режима идеального вытеснения, т. е. предполагая, что скорость движения объемной фазы одинакова по всему сечению реактора и можно пренебречь продольной диффузией. Надобность в интегрировании и в указанных упрощающих предположениях отпадает при использовании *безградиентных реакторов*, позволяющих измерять непосредственно скорость р-ции при данных концентрациях реагентов и продуктов.

Гомогенный катализ. Гетерогенный катализ на одиородных поверхностях. Наиб. просты каталитич. р-ции, состоящие из двух стадий:

$$\begin{array}{l} 1)\ Z + A_1 \rightleftarrows ZI + B_1 \\ 2)\ \underline{ZI + A_2 \rightleftarrows Z + B_2} \\ A_1 + A_2 = B_1 + B_2 \end{array} \qquad (1)$$

Здесь Z в случае гомог. катализа молекула катализатора, в случае гетерог. катализа – место на пов-сти катализатора (адсорбц. центр), A_1 и A_2 – исходные в-ва, B_1 и B_2 – продукты р-ции, I – промежут. частица. Стрелками обозначены элементарные р-ции; в итоговом ур-нии ставится знак равенства. Скорости элементарных р-ций выражаются равенствами:

$$\begin{array}{l} r_1 = k_1[Z][A_1];\ r_{-1} = k_{-1}[ZI][B_1]; \\ r_2 = k_2[ZI][A_2];\ r_{-2} = k_{-2}[Z][B_2] \end{array} \qquad (2)$$

Кроме того, имеется уравнение баланса:

$$[Z] + [ZI] = [Z]_\Sigma, \qquad (3)$$

где $[Z]_\Sigma$ в случае гомог. катализа суммарная (определяемая аналит. методами) концентрация катализатора. В случае гетерог. катализа [ZI] и [Z] в (2) обозначают θ_1 и θ_0 и ур-нию (3) соответствует равенство: $\theta_1 + \theta_0 = 1$, так что $[Z]_\Sigma = 1$. При этом пропорциональность скорости р-ции числу мест на пов-сти учтена в значениях констант k_1, k_{-1} и т. д. Для р-ций с участием газов принято вместо $[A_1]$, $[A_2]$ вводить в ур-ния типа (2) парциальные давления P_{A_1}, P_{A_2}.

Если принять, что р-ция, протекающая по схеме (1), стационарна, то для ее скорости можно записать:

$$r = r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2}. \qquad (4)$$

Ур-ния (2) – (4) дают:

$$r = [Z]_\Sigma \frac{k_1[A_1]k_2[A_2] - k_{-1}[B_1]k_{-2}[B_2]}{k_1[A_1] + k_{-1}[B_1] + k_2[A_2] + k_{-2}[B_2]}. \qquad (5)$$

В частных случаях в схеме (1) B_1 или A_2 (либо оба эти в-ва) могут отсутствовать. Если отсутствует B_1 (при этом I совпадает с A_1), принимают $B_1 = 1$ и т. п. Возможно также, что вместо A_1 будут два в-ва – A_1' и A_1''; тогда полагают $[A_1] = [A_1'][A_1'']$ и т. п. Так, схема (1) отражает простейший механизм ферментативного катализа:

$$\begin{array}{l} 1)\ E + S \rightleftarrows ES \\ 2)\ \underline{ES \rightarrow E + P} \\ S = P \end{array} \qquad (6)$$

где E – фермент, S – субстрат, P – продукт. Предполагая р-цию в замкнутой системе квазистационарной и применяя равенство (5), получаем ур-ние Михаэлиса (1913):

$$r = [E]_\Sigma \frac{k_2[S]}{k_M + [S]}, \qquad (7)$$

где $k_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ – т. наз. константа Михаэлиса. Ур-ние (7) описывает кинетику мн. ферментативных р-ций.

Пример гетерогенно-каталитич. р-ции с простым двустадийным механизмом – конверсия CO водяным паром на среднетемпературном (ок. 400 °C) катализаторе, гл. составной частью к-рого является Fe_3O_4:

$$\begin{array}{l} 1)\ Z + H_2O \rightleftarrows ZO + H_2 \\ 2)\ \underline{ZO + CO \rightleftarrows Z + CO_2} \\ H_2O + CO = H_2 + CO_2 \end{array} \qquad (8)$$

В (8) Z обозначает кислородную вакансию на пов-сти Fe_3O_4, к-рая образуется, когда молекула CO, ударяясь о пов-сть, удаляет с нее атом O (стадия 2). Вакансия вновь заполняется атомом O из H_2O (стадия 1). В схеме (8) стадии пронумерованы так, чтобы она согласовалась с механизмом (1); при стационарной р-ции нумерация стадий произвольна, т. к. все элементарные р-ции происходят одновременно. Кислородные вакансии составляют лишь малую долю пов-сти, т. е. $\theta_O \gg \theta_0$; тогда из (2) и (4) следует:

$$k_1P_{H_2O} + k_{-2}P_{CO_2} \gg k_{-1}P_{H_2} + k_2P_{CO}$$

Предполагая поверхностный слой идеальным, получаем из (5):

$$r = \frac{k_1P_{H_2O}k_2P_{CO} - k_{-1}P_{H_2}k_{-2}P_{CO_2}}{k_1P_{H_2O} + k_{-2}P_{CO_2}}. \qquad (9)$$

При равновесии ($r = 0$)

$$\frac{P_{H_2}P_{CO_2}}{P_{H_2O}P_{CO}} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}k_{-2}} = K, \qquad (10)$$

где K – константа равновесия. Отсюда ур-ние (9) можно представить в след. форме:

$$r = \frac{kP_{H_2}P_{CO}[1 - K^{-1}(P_{H_2}P_{CO_2}/P_{H_2O}P_{CO}]}{aP_{H_2O} + P_{CO_2}}, \qquad (11)$$

где $k = k_1k_2/k_{-2}$ и $a = k_1/k_{-2}$.

Если при стационарно протекающей по схеме (1) р-ции изменить скачком концентрации в-в в объемной фазе, а затем поддерживать их постоянными, то ZI и Z будут

постепенно приближаться к значениям, соответствующим новому стационарному состоянию; при этом скорость р-ции будет изменяться по ур-нию:

$$r = r_\infty + (r_0 - r_\infty)e^{-t/\tau}, \quad (12)$$

где t – время от момента изменения условий р-ции, r_∞ – новая стационарная скорость р-ции (достигаемая формально при $t = \infty$), r_0 – скорость р-ции немедленно после изменения ее условий, τ – постоянная, наз. временем релаксации скорости р-ции:

$$\tau = \frac{[Z]_\Sigma}{k_1[A_1] + k_{-1}[B_1] + k_2[A_2] + k_{-2}[B_2]}. \quad (13)$$

В случае гетерог. катализа вместо $[Z]_\Sigma$ надо ввести в (13) L – число мест на единице площади пов-сти (–); при этом скорости элементарных р-ций должны быть определены как число актов р-ции на единице площади пов-сти за единицу времени.

На основе (13) можно показать, что $\tau \leqslant 25u$, где $u = [Z]_\Sigma r_x$ (при гомог. катализе) или $u = L/r_\infty$ (при гетерог. катализе); u наз. временем оборота катализатора. При этом предполагается, что изменение скорости р-ции вызвано лишь изменением концентрации промежут. в-в, т. е. релаксация скорости р-ции является «собственной». При гетерогенно-каталитич. р-циях возможны также «сторонние» процессы релаксации скорости р-ции, вызванные обратимым изменением катализатора из-за изменения объемной фазы, к-рое приводит к изменению констант скорости элементарных р-ций. Напр., при окислении этилена в этиленоксид кислородом на серебре сторонний релаксац. процесс обусловлен обратимым поглощением кислорода серебром. Он значительно медленнее собственного релаксац. процесса.

В случае р-ций с механизмом более сложным, чем выражаемый схемой (1), в отсутствие сторонних релаксац. процессов, как правило, τ не превышает u. Известны также автоколебат. р-ции, у к-рых стационарная скорость вовсе не устанавливается. В идеальных системах это возможно лишь при условии, что механизм р-ции содержит стадию взаимод. разл. промежут. в-в друг с другом (считая промежут. в-вами также своб. места пов-стн); тогда становится возможным существование более одного стационарного состояния (см. *Колебательные реакции*).

Катализ на неоднородных поверхностях. Модель идеального адсорбнр. слоя, как наиболее простая, широко применяется для описания кинетики гетерогенно-каталитич. р-ций. Она, однако, не всегда способна описать количественно явления на пов-стях реальных катализаторов. Напр., скорость адсорбции не пропорциональна θ_0, а зависит от нее экспоненциально. В таких случаях необходимо отказаться по крайней мере от одного из предположений модели идеального адсорбир. слоя: либо считать места пов-стн неодинаковыми (т. наз. биографич. неоднородность), либо принять возможность взаимного влияния адсорбир. частиц (индуцир. неоднородность пов-сти). Тогда термин «однородная поверхность» будет означать почти то же, что и «идеальный адсорбир. слой», однако допускается возможность адсорбции частицы на двух и более соседних местах пов-сти.

Согласно модели биографически неоднородной пов-сти, равновесие адсорбции в-ва I на однородной пов-сти (обозначается $Z + I = ZI$) подчиняется закону действующих масс:

$$\frac{\theta_I}{\theta_0 P_I} = K_a \quad (14)$$

Т. к. $\theta_0 + \theta_I = 1$, ур-ние (14) дает гиперболич. изотерму адсорбции Ленгмюра (см. *Адсорбция*). Константу адсорбц. равновесия K_a наз. адсорбц. коэффициентом. Для места биографически неоднородной пов-сти роль θ_I играет вероятность σ того, что это место занято частицей I. Неоднородность пов-сти м. б. описана с помощью величины $\xi = -\ln K_a$, наз. показателем десорбируемости; чем ξ больше, тем молекула I легче десорбируется. Произведение $\varphi(\xi)d\xi$, где $\varphi(\xi)$ – дифференц. ф-ция распределения мест пов-сти по показателю десорбируемости, есть число мест пов-сти единичной площади, для к-рых показатель десорбируемости в-ва I принимает значения в пределах от ξ до $\xi + d\xi$. Пусть ξ_0 – наименьшее, ξ_1 – наиб. значение ξ на данной пов-сти, так что если $\xi < \xi_0$ или $\xi > \xi_1$, то $\varphi(\xi) = 0$. Для описания опытных фактов достаточны ф-ции распределения в интервале $\xi_0 < \xi < \xi_1$ двух видов:

$$\varphi(\xi) = A \quad (15)$$

(равномерная неоднородность),

$$\varphi(\xi) = Ae^{\gamma\xi},\ 0 < \gamma < 1 \quad (16)$$

(экспоненциальиая неоднородность), где A – постоянная, $\gamma = T/\theta$, θ – постоянная, имеющая размерность т-ры T. Распределение (16) формально переходит в (15) при $\gamma = 0$. Можно также допустить, что $-1 < \gamma < 1$. Для области средних покрытий, для к-рых при $\xi = \xi_0$ $\sigma \approx 1$, при $\xi = \xi_1$ $\sigma \approx 0$, распределение (15) приводит к логарифмич. изотерме адсорбции Темкина, а распределение (16) – к степенной изотерме Фрейндлиха. Гиперболич. изотерма Ленгмюра обычно не описывает адсорбц. равновесие на катализаторах.

Связь константы равновесия K элементарной р-ции $Z + A \rightarrow ZI + B$ с ее константой скорости k определяется соотношением:

$$k = gK^\alpha,\ 0 < \alpha < 1, \quad (17)$$

где g и α – постоянные, α не зависит от T. Постоянную α часто наз. коэф. переноса, а (17) – правилом переноса. Соотношение, аналогичное (17), связывает также k с K_a, т. к. K пропорциональна K_a. Единичный акт элементарной р-ции сопровождается уменьшением на единицу числа своб. мест пов-сти. Для обратной р-ции, при к-рой место освобождается, коэф. переноса обозначают β. Из условий хим. равновесия следует, что для каждой стадии s $\alpha_s + \beta_s = 1$, $g_s = g_{-s}$. Зависимости, аналогичные (17), установлены экспериментально Й. Брёнстедом для р-ций гомог. кислотно-основного катализа, М. Поляни и Н. Н. Семеновым – для серий сходных гомог. р-ций с участием атомов и своб. радикалов, А. Н. Фрумкиным – для электродных процессов; теоретич. интерпретация этих зависимостей дана М. Эвансом и М. Поляни.

Чтобы получить кинетику р-ции (1) на неоднородной пов-сти, для упрощения принимают, что коэф. переноса стадий 1 и 2 одинаковы: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$. Интегрирование вкладов разл. мест пов-сти в скорость р-ции дает:

$$r = \frac{\gamma\pi}{(e^{\gamma f} - 1)\sin m\pi} \frac{k_1^0 P_{A_1} k_2^0 P_{A_2} - k_{-1}^0 P_{B_1} k_{-2}^0 P_{B_2}}{(k_1^0 P_{A_1} - k_{-2}^0 P_{B_2})^m (k_{-1}^0 P_{B_1} + k_2^0 P_{A_2})^{1-m}}, \quad (18)$$

где $m = \alpha - \gamma$ $(0 < m < 1)$, $f = \xi_1 - \xi_0$ – т. наз. показатель неоднородности пов-сти, k_1^0, k_2^0, k_{-1}^0, k_{-2}^0 – значения соотв. констант скорости при $\xi = 0$. Если $\gamma = 0$ (равномерная неоднородность), то $\gamma/(e^{\gamma f} - 1)$ заменяется на $1/f$, а m – на α. В области малых покрытий (у всех мест $\sigma \ll 1$) скорость р-ции, протекающей по схеме (1), описывается ур-нием (18) с $m = 0$; для области больших покрытий, в к-рой у всех мест $\sigma \approx 1$, – ур-нием (18) с $m = 1$. В обоих случаях выражение для r по форме не отличается от получаемого из (5), различны лишь значения постоянных. Этим объясняется то, что ур-ние (9) согласуется с опытными данными, хотя, как показывает исследование равновесия стадии 1 схемы (8), пов-сть катализатора при снятии кислорода равномерно неоднородна.

В качестве примера р-ции на неоднородной пов-сти в области средних покрытий рассмотрим синтез NH_3. Если парциальное давление NH_3 не слишком мало, адсорбция азота является стадией, определяющей скорость процесса, и механизм р-ции м. б. представлен схемой:

$$1)\ Z + N_2 \rightleftarrows ZN_2$$
$$2)\ \underline{ZN_2 + 3H_2 \rightarrow Z + 2NH_3}$$
$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

Квазиравновесная стадия 2 в действительности состоит из неск стадий гидрирования адсорбир. азота, но это не существенно для вывода кинетич. ур-ния, т. к. равновесие не зависит от механизма, по к-рому устанавливается. Р-ция происходит при средних покрытиях пов-сти азотом и малых покрытиях водородом и промежут продуктами гидрирования, поэтому применимо ур-ние (18). Квазиравновесность стадии 2 означает, что $k^0_{-2}P_{B_2} \gg k^0_1 P_{A_1}$, $k^0_2 P_{A_2} \gg k^0_{-1}P_{B_1}$. Т. к. $P_{A_1} = P_{N_2}$, $P_{A_2} = P^3_{H_2}$, $P_{B_1} = 1$, $P_{B_2} = P^2_{NH_3}$, получаем:

$$r = \frac{\gamma\pi}{(e^{\gamma f} - 1)\sin m\pi} \frac{k^0_1 k^0_2 P_{N_2} P^3_{H_2} - k^0_{-1} k^0_{-2} P^2_{NH_3}}{(k^0_{-2} P^2_{NH_3})^m (k^0_2 P^3_{H_2})^{1-m}} \qquad (19)$$

или

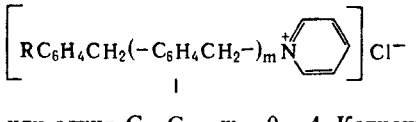
$$r = k_+ P_{N_2} (P^3_{H_2}/P^2_{NH_3})^m - k_- (P^2_{NH_3}/P^3_{H_2})^{1-m}, \qquad (20)$$

где k_+ и k_- – постоянные. При равновесии $r = 0$, следовательно, $k_+/k_- = K$, где K – константа равновесия р-ции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Она не зависит от характеристик катализатора, поэтому ур-ние (20) содержит лишь 2 постоянные, m и k_+ (или k_-), подлежащие определению из результатов измерений скорости р-ции. Для промотированных железных кат., применяемых в пром-сти, обычно получают $m = 0{,}5$; при этом $\alpha = 0{,}5$ и $\gamma = 0$. Ур-ние (20) подтверждено опытами при давлениях от 0,025 до 50 МПа. При более высоких давлениях требуется ввести поправку, учитывающую отклонение газов от идеальности и влияние давления на константы скорости.

Правило переноса (18) выполняется для данной элементарной р-ции не только при переходе от одного места неоднородной пов-сти к другому, но также (хотя и более грубо) при переходе от одного катализатора к другому. Если к стадиям р-ции, происходящей по схеме (1) на разл. однородных пов-стях, применимо правило переноса (18), скорость р-ции максимальна на таком катализаторе, для к-рого $\beta_2 k_1 P_{A_1} + \beta_1 k_{-2} P_{B_2} = \alpha_2 k_{-1} P_{B_1} + \alpha_1 k_2 P_{A_2}$. Следовательно, при необратимости стадий и при $g_1 = g_2$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0{,}5$ и $P_{A_1} \approx P_{A_2}$ скорость р-ции максимальна, если стандартное изменение энергии Гиббса в первой стадии ΔG^0_1 примерно равно половине стандартного изменения энергии Гиббса для р-ции в целом. Сходное утверждение, но относящееся к тепловым эффектам стадий и р-ции в целом, наз. принципом энергетич. соответствия (впервые сформулирован А. А. Баландиным).

Лит Уолтер Ч., Кинетика ферментативных реакций, пер с англ., М., 1969. Снаговский Ю. С., Островский Г. М., Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов, М., 1976, Киперман С. Л., Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М., 1979, Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н., Кинетические модели каталитических реакций, Новосиб., 1983, Тёмкин М. И., «Кинетика и катализ», 1984, т. 25, в. 2, с. 299–305, Temkin M. I., «Advances in Catalysis», 1979, v. 28, p. 173–281, Boudart M., Djegamariadassou G., Cinetique des reactions en catalyse hèterogene, P., 1982 *М. И. Темкин*

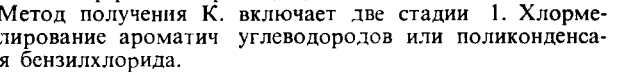
КАТАПИ́НЫ, техн. продукты, содержащие смеси алкилбензил- или полибензилпиридинийхлоридов общей ф-лы I,

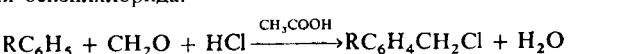


I

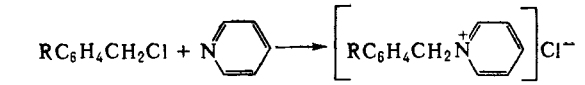
где R = H или алкил C_8–C_{16}, $m = 0 - 4$. Катионные ПАВ, представляющие собой коричневые жидкости или мазеобразные в-ва; хорошо раств. в воде, плохо – в бензоле, не раств. в эфире, уайт-спирите. Устойчивы к действию разбавленных р-ров минер. к-т, щелочей, солей.

Метод получения К. включает две стадии 1. Хлорметилирование ароматич углеводородов или поликонденсация бензилхлорида.





2. Взаимод. полученных алкилбензил- или полибензилхлоридов с пиридином или его гомологами в водной среде, напр:



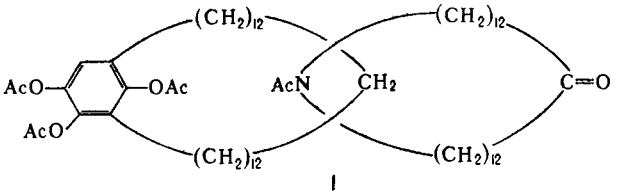
В пром-сти используют: катапин А – смесь алкилбензилпиридинийхлоридов, содержащая 80–85% основного в-ва, 5–7% углеводородов, 8–12% H_2O; критич. концентрация мицеллообразования 0,3–3,0 г/л; катапин-бактерицид (катапин Б-300) – полибензилпиридинийхлорид (в ф-ле I R = H, $m = 1 - 4$), водный р-р с содержанием 70–75% основного в-ва; катапин-ингибитор (КИ-1) – 22–28%-ный водный р-р полибензилпиридинийхлоридов, содержащий 30–33% гидрохлорида гексаметилентетрамина.

К. – ускорители вулканизации, мягчители ткани, выравниватели при крашении волокон, бактерициды при обработке меха и в пищ. пром-сти, гидрофобизаторы в дорожном стр-ве. КИ-1 – ингибитор кислотной коррозии черных и цветных металлов.

К. умеренно токсичны. $ЛД_{50}$ 400–450мг/кг (мыши, перорально).

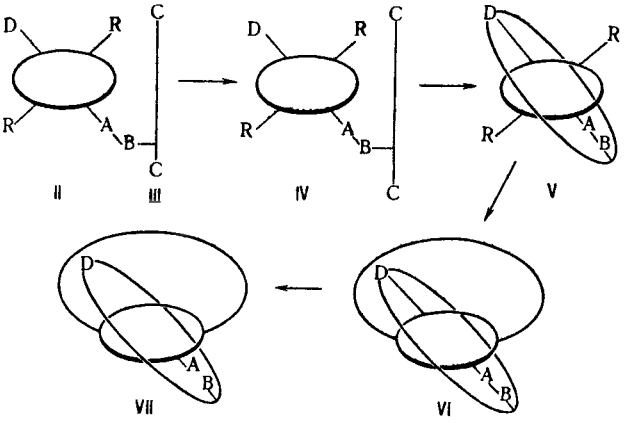
Лит Шварц А., Перри Дж., Берч Дж., Поверхностно-активные вещества и моющие средства, пер с англ., М., 1960 *В. В. Стефанович*

КАТЕНА́НЫ (от лат. catena – цепь), соединения, молекулы к-рых состоят из двух или более циклов, продетых один



I

сквозь другой подобно звеньям цепи (напр., ф-ла I). Циклы связаны между собой не химической, а т. наз. топологической (механической) связью. Известны К. с двумя и тремя циклами – [2]- и [3]-К. соответственно. Синтезир. К. содержат не менее 26 атомов в цикле. По хим. св-вам К. аналогичны образующим их циклам. К. имеют характерные масс-спектры (отсутствие пиков в средней части спектра), что используется для их идентификации. Катенановые структуры найдены среди прир. нуклеиновых к-т.



В направленном синтезе К., согласно схеме Шилла, плоский цикл II, имеющий заместители A и D и две цепи R, соединяют с цепью III по функц. группе B таким образом, что в образующемся соед. IV цепь фиксируется перпендикулярно плоскости цикла; внутримол. циклизация соед. IV

приводит к соед. V, а замыкание в нем цепей R–к прекатенану VI, в результате разрыва связей между плоским циклом и группой D, а также связи A–B образуется К. VII. Как правило, такая схема включает 20 и более стадий. К. можно также получить т. наз. статистич. методом – циклизацией длинноцепной молекулы в р-ре, содержащем макроцикл; выходы обычно крайне низки.

Лит.: Шилл Г., Катенаны, ротаксаны и узлы, пер. с англ., М., 1973.

КАТЕПСИ́НЫ (от греч. kathēpsō – перевариваю), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз пептидной связи. Содержатся в тканях животных и человека (гл. обр. в печени, почках и селезенке).

По строению активного центра различают три осн. группы К. В группу К., содержащих в активном центре остаток серина (т. наз. сериновые амидгидролазы), входят К. А (сериновая карбоксипептидаза A_1; для фермента из лизосомы печени крысы мол. м. 100 тыс.) и К. G (для ферментов из гранулоцитов человека мол. м. 22,3 тыс.). Эти ферменты катализируют также гидролиз эфиров и амидов N-ациламинокислот. Оптим. каталитич. активность К. А при pH 5.0–6.0, К. G – при pH 7,5. Ингибируются диизопропилфторфосфатом и алкилбромметилкетонами.

К К., содержащим в активном центре остаток аспарагиновой к-ты (т. наз. карбоксильные амидгидролазы), относятся К. D (для фермента из селезенки лошади мол. м. 42.5 тыс.) и К. Е (для фермента из костного мозга кролика мол. м. 100 тыс.). Оптим. каталитич. активность обоих ферментов находится в интервале pH 2,5 – 5,0. Ингибируются в присут. Cu^{2+} диазосоединениями типа $CH_3C(O)NHCHRC(O)CHN_2$.

Наиб. обширную группу составляют К., содержащие в активном центре цистеин (тиоловые амидгидролазы). В эту группу входят К. B и C (дипептидилпептидаза), H, L, N и S. Они имеют мол. м. от 25 тыс. до 35 тыс.; нек-рые из них гликопротеины. Оптим. каталитич. активность К. B, C, H и L при pH 4,0–6,0, К. N и S при pH 3,5. К. этой группы катализируют наряду с гидролизом пептидов гидролиз амидов аминокислот. К. С обладает также сильно выраженной транспептидазной активностью – катализирует перенос олигопептидов на пептиды или аминокислоты.

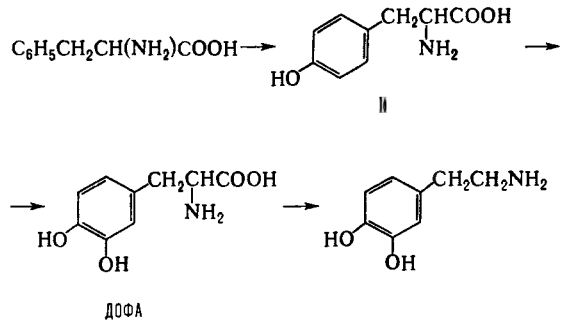
Известен также К. F (фермент из ушного хряща кролика имеет мол. м. 50–70 тыс.), к-рый катализирует расщепление протеогликанов хрящей. Он ингибируется нек-рыми иммуноглобулинами, не чувствителен к действию диизопропилфторфосфата, пепстатина и реагентов, взаимодействующих с группой SH.

Лит.: Антонов В. К., Химия протеолиза, М., 1983, Barrett A. J., McDonald J. K., Mammalian proteases. A glossary and bibliography, v. 1, L., 1980

Л. Д. Румш.

КАТЕХОЛАМИ́НЫ, группа биогенных аминов производных пирокатехина (катехола), осуществляющая регуляцию ф-ций эндокринных желез (надпочечники, щитовидная железа и др.) и передачу нервных импульсов. В первом случае К. рассматривают как гормоны, во втором – как нейромедиаторы. Иногда к К. относят их синтетич. производные (см. *Адреномиметические средства*).

К биогенным К. относятся дофамин (ф-ла I; R = R′ = H), L-*норадреналин* (I; R = OH, R′ = H) и L-*адреналин* (I; R = OH, R′ = CH_3). Осн. ф-ция дофамина – стимуляция секреции соматотропина (гормона роста) и подавление секреции пролактина (гормона, стимулирующего рост молочных желез, лактацию и др.). Известно также стимулирующее влияние дофамина на гликогенолиз, уровень глюкозы в крови, диурез, кровоток в почках. Нарушение синтеза дофамина в мозгу – причина возникновения болезни Паркинсона. Дофамин выделяется из пресинаптич. окончаний и действует на постсинаптич. рецепторы, к-рые либо активируют фермент *аденилатциклазу* (рецепторы типа Д-1), либо оказывают на аденилатциклазу ингибирующее влияние и повышают уровень внутриклеточного Ca^{2+} в результате активации фосфоинозитидного обмена (гидролиза полифосфоинозитидов до диацилглицерина и инозитолфосфатов) или открывания рецептор-регулируемых Са-каналов (рецепторы Д-2). Все биол. эффекты дофамина связаны с его участием в регуляции фосфорилирования внутриклеточных белков.



I

Биосинтез дофамина осуществляется из фенилаланина через тирозин (II) по схеме:

II

ДОФА

Лимитирующая стадия – синтез дигидроксифенилаланина (ДОФА), к-рая катализируется ферментом тирозингидроксилазой. Последняя активируется Ca^{2+}, поэтому факторы, повышающие концентрацию Ca^{2+} в аксоплазме (часть цитоплазмы нейрона, входящая в состав аксона), ускоряют синтез дофамина. Стадия превращения ДОФА в дофамин катализируется декарбоксилазой ароматич. L-аминокислот. Дофамин накапливается гл. обр. в разл. отделах центр. нервной системы.

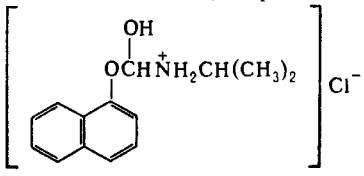
В аксонах симпатич. нервных волокон и в мозговом слое надпочечников дофамин – промежут. метаболит. В этих тканях он при участии β-гидроксилазы гидроксилируется до L-норадреналина. Последний в мозговом слое надпочечников при участии фениламиноэтанол-N-метилтрансферазы и источника метильных групп S-аденозилметионина превращ. в L-адреналин. Нервные импульсы, идущие по симпатич. волокнам, приводят к выбросу L-норадреналина из пресинаптич. мембраны этих волокон и рецепции нейромедиатора на постсинаптич. мембране. В мозговом слое надпочечников секреция этих К. вызывается путем возбуждения, приходящего по чревному нерву. При этом в кровь поступают преим. L-адреналин и малые кол-ва L-норадреналина.

Рецепторы этих К. есть практически во всех тканях человека и животных. L-Норадреналин взаимод. преим. с α-, а L-адреналин – с α- и β-адренергич. рецепторами. Через α-рецепторы (активируют фосфоинозитидный обмен) осуществляются вазоконстрикторные эффекты К. (приводят к сужению кровеносных сосудов), стимулируется гликогенолиз, секреция адренокортикотропина, инсулина, ренина и др. физиологически активных в-в. Через β-рецепторы (активируют аденилатциклазу) К. уменьшают периферич. сопротивление сосудов, стимулируют гликогенолиз, липолиз и белковый обмен, повышают частоту и силу сердечных сокращений.

Активация синтеза К. – типичная р-ция на стресс (напр., у животных концентрация адреналина в крови под влиянием страха может возрастать в 100 раз за неск. с); их роль заключается в мобилизации организма на осуществление активной мозговой и мышечной деятельности. Важнейшую роль К. играют также в поддержании гомеостаза (постоянства состава внутр. среды и устойчивости осн. физиол. ф-ций) и адаптации организма.

Удаление К. из синаптич. щели происходит путем обратного захвата в пресинаптич. окончания. Этот активный транспорт происходит с использованием энергии градиента Na^+ на мембране. Часть К. диффундирует из синапса в межклеточное пространство и затем поступает в кровь. Инактивируются К. путем окислит. дезаминирования, катализируемого катехол-О-метилтрансферазой.

Метаболиты К. удаляются из организма почками, поэтому их содержание в моче может указывать на активность симпатич. нервной системы и мозгового слоя надпочечников. Нарушения в метаболизме, секреции и обратном за-



III

хвате К. – причина мн. патологич. процессов. Препараты, воздействующие на обмен К. и их рецепцию (напр., пропранолол, ф-ла III), широко используют для лечения ряда заболеваний человека.

Лит Манухин Б Н, Физиология адренорецепторов, М, 1968, Андреев С, Кобкова И, Роль катехоламинов в здоровом и больном организме, М, 1970, Ткачук В А, Введение в молекулярную эндокринологию, М, 1983, Комиссаров И В, Механизмы химической чувствительности синаптических мембран, К, 1986, с 79–91

В А Ткачук

КАТИОНИТЫ, см. *Катионообменные смолы.*

КАТИО́ННАЯ ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ, ионная полимеризация, в к-рой растущий конец полимерной цепи несет положит. заряд. К этой полимеризации способны: олефины, ароматич. соединения с ненасыщ. боковой цепью, алифатич. альдегиды и тиоальдегиды, винловые эфиры и тиоэфиры, кетены, нитрилы, диазоалканы, цианамиды, изоцианаты, напряженные циклоалканы (напр., циклопропан), гетероциклич. простые и сложные эфиры, ацетали, амиды, амины, сульфиды, дисульфиды, силоксаны, иминоэфиры.

В К. п. наиб. активны мономеры, имеющие в α-положении к двойной связи электронодонорные заместители (напр., изобутилен, α-метилстирол, винилалкиловые эфиры, изопрен). Реакц. способность гетероциклич. соед. определяется природой гетероатома и размером цикла. Введение заместителя в цикл существенно влияет на его активность.

К. п. протекает под действием: 1) протонных к-т – $HClO_4$, H_3PO_4, H_2SO_4, CF_3COOH и др.; 2) апротонных к-т (к-ты Льюиса) – BF_3, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$ и др.; 3) галогенов и межгалогенных соед. – I_2, ICl, IBr; 4) карбениевых солей – $Ph_3C^+A^-$, $C_7H_7^+A^-$ (здесь и ниже $A^- = SbCl_6^-$, PF_6^- и др.); 5) алкоксикарбениевых солей – $ROCH_2^+A^-$ ($R = CH_3$, C_2H_5 и др.); 6) оксониевых солей – $R_3O^+A^-$; 7) алкилпроизводных металлов – ZnR_2, AlR_3; 8) излучений высокой энергии.

Считают, что для инициирования К. п. ненасыщ. углеводородов апротонными к-тами и металлалкилами необходимо присутствие соинициатора (протонодонорной добавки), напр. H_2O или HHal. В большинстве случаев макс. скорости полимеризации соответствует определенное соотношение кол-в инициатора и соинициатора.

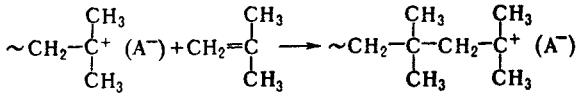
К. п. – цепной процесс, в общем случае включающий три стадии: 1) инициирование – образование активных центров, несущих положит. заряд; 2) рост цепи – присоединение мономера (М) к активному центру; 3) ограничение роста цепи – обрыв и передача цепи.

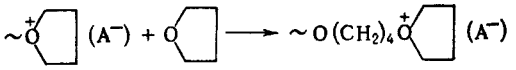
Образование активных центров – во мн. случаях сложный процесс, нередко включающий более одного элементарного акта. В стадии, предшествующей инициированию, из компонентов инициирующей системы (инициатор, соинициатор, мономер – если он выполняет ф-цию соинициатора) образуются первичные активные частицы Известны след. их типы: катионы $K^+(A^-)$, цвиттер-ионы $K^+—A^-$, ион-радикалы $K^{\cdot+}$, координац. комплексы неионного характера.

Наиб. часто инициирование К. п. осуществляется катионами:

$$K^+(A^-) + M \rightarrow KM^+(A^-)$$

Частицы $KM^+(A^-)$ и образующиеся при росте цепи $K \sim M^+(A^-)$ – активные центры полимеризации [упрощенно их можно обозначить как $M^+(A^-)$]. При К. п. ненасыщенных соед. – это карбениевые ионы, при К. п. гетероциклич. соед. – как правило, ониевые (оксониевые, аммониевые, сульфониевые и т. п.). Акт роста цепи при К. п. ненасыщенных соед. происходит по типу присоединения, в случае гетероциклич. соед. – по типу замещения. Напр.:





В общем виде для активного центра К. п. можно представить ряд состояний от ковалентного (I) до своб. ионов (IV); промежут. состояния – контактная ионная пара (II) и сольватно разделенная ионная пара (III):

$$\underset{\text{I}}{MA} \rightleftarrows \underset{\text{II}}{M^+A^-} \rightleftarrows \underset{\text{III}}{M^+S_nA^-} \rightleftarrows \underset{\text{IV}}{M^+ + A^-}$$

S – растворитель, $n \geqslant 1$

В условиях, способствующих более сильным ионным взаимод., активные центры могут существовать в виде более сложных ионных ассоциатов – ионных тройников типа ($M^+A^-M^+$) или ($A^-M^+A^-$), квадруполей и т. п. Та или иная форма активных центров превалирует в равновесии в зависимости от полярности среды, сольватирующей способности р-рителя и мономера, природы противоиона, т-ры и концентрации реагентов. Известны системы (напр., ТГФ, полимеризующийся под действием CF_3SO_3F), в к-рых при изменении полярности среды реализуются предельные случаи равновесия. В среде CCl_4 активные центры более чем на 95% имеют ковалентную форму, в CH_3NO_2 – ионную. Все активные центры могут участвовать в росте цепи, проявляя разл. активность. Так, скорость роста на активных центрах ковалентной структуры на неск. порядков ниже скорости роста на ионных активных центрах. Во мн. случаях степень участия каждой из форм активных центров в росте цепи оценить не представляется возможным. По этой причине в эксперим. исследованиях обычно ограничиваются определением т. наз. эффективной константы скорости роста полимерной цепи ($k_p^{эфф}$), представляющей собой сумму произведений доли каждой из форм на соответствующее значение k_p.

Рост цепи при полимеризации нек-рых разветвленных олефинов (напр., 3-метил-1-бутена) может осложняться изомеризацией растущего конца цепи.

Мол. масса продуктов К. п. часто невысока, что обусловлено передачей и обрывом цепи при взаимод. активного центра с противоионом, мономером, полимером, р-рителем и примесями. Наиб. ощутимо ограничение роста цепи при К. п. олефинов из-за высокой активности карбениевых ионов. Ониевые ионы (активные центры К. п. гетероциклов) обладают большей стабильностью, нек-рые циклич. простые и сложные эфиры (напр., ТГФ, гликолид), амины (напр., 1-метилазиридин, конидин), иминоэфиры (2-метил-2-оксазолин) при определенных условиях полимеризуются на ониевых активных центрах без заметной передачи и обрыва цепи, т. е. образуют живущие полимеры. В тех случаях, когда обрыв цепи не играет существ. роли, а инициирование протекает быстро, для описания равновесного процесса используют простую кинетич. зависимость:

$$-\frac{dM}{dt} = k_p^{эфф}[c_0]([M] - [M_p]),$$

где $[c_0]$ – начальная концентрация инициатора, [M] и $[M_p]$ – начальная и равновесная концентрации мономера соответственно. В др. случаях кинетич. зависимости имеют более

сложный характер, существенно зависящий от способа инициирования и обрыва цепи в каждой конкретной системе.

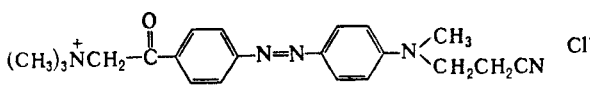
К. п. используют для многотоннажного произ-ва технически важных полимеров и олигомеров изобутилена, бутилкаучука, статистич. сополимера триоксана и этиленоксида, поливинилизобутилового эфира.

Основы научного фундамента К. п. заложены в 30-е гг. 20 в. (Ф. Уитмор, Х. Л. Меервейн, Р. М. Томас). Кон. 50-х гг. можно считать периодом становления как теории, так и технологии катионных процессов.

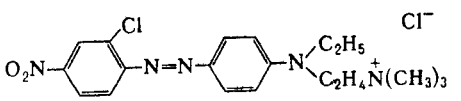
Лит. Кенеди Дж., Катионная полимеризация олефинов, пер. с англ., М., 1978; Encyclopedia of polymer science and technology, Suppl., v. 2, N. Y., 1977, p. 161-97; Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewsky K., в кн. Advances in polymer science, v. 37, B., 1980, p. 1-144.

З. Н. Нысенко

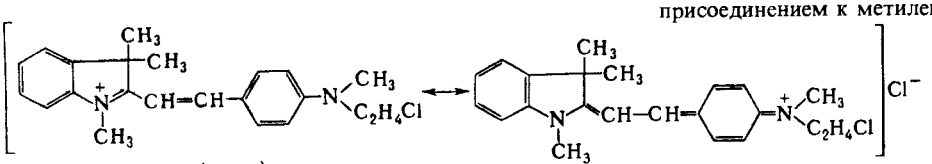
КАТИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ, основные красители для полиакрилонитрильного волокна (ПАНВ) и нек-рых др. волокон, содержащих группы COOH или SO_3H. Представляют собой соли окрашенных орг. катионов с неокрашенными анионами минер. или карбоновой к-ты. Положит. заряд катиона м. б. локализован на к.-л. атоме молекулы (обычно на N) или делокализован по системе сопряженных двойных связей. К. к. с локализованным зарядом относятся гл. обр. к азокрасителям (ф-лы I, II), реже к антрахиноновым и другим. К. к. с делокализованным зарядом разнообразнее; они включают азотсодержащий гетероцикл (индол, тиазол, бензотиазол или др.) с кватернизованным атомом N и цепь из групп —CH= или (и) —N=, на конце к-рой находится электронодонорная группировка (напр., III–VI).



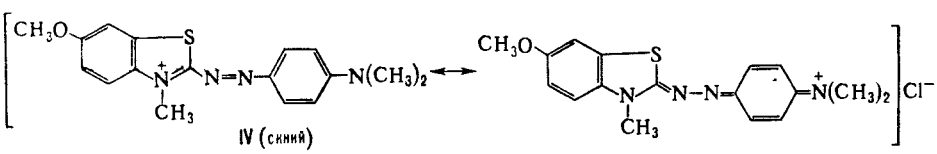
I (оранжевый)



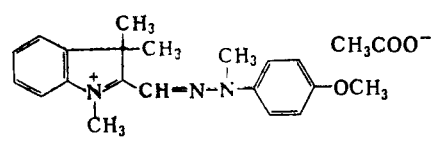
II (красный)



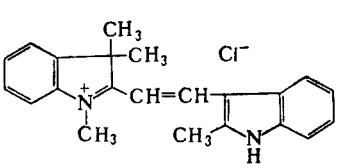
III (розовый)



IV (синий)



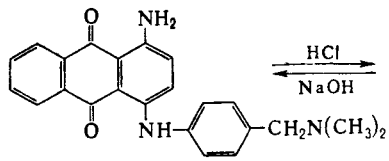
V (золотисто-желтый)



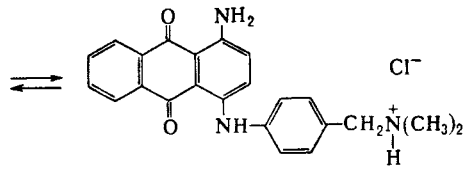
VI (оранжевый)

К. к., относящиеся к оксазиновым, арилметановым, формазановым, перинoновым и др. основным красителям, также имеют делокализованный заряд.

Нек-рые красители, имеющие в молекуле третичную аминогруппу, протонируются в кислой среде; их также можно применять в качестве К. к. (напр., VII):



VII (синий)



Существуют *бис*-катионные красители, однако окраски ими ПАНВ менее интенсивны, т. к. молекула такого красителя занимает сразу два анионных центра на волокне, в результате чего последнее может связать меньшее кол-во красителя. Нек-рые *бис*-катионные красители все же рекомендуются для крашения спец. полиамидных и полиэфирных волокон, модифицир. прививкой кислотных групп.

К. к., относящиеся к азокрасителям, получают обычным способом (см. *Азокрасители*), применяя содержащие четвертичный атом N диазосоставляющие или азосоставляющие (напр., таким образом синтезируют соотв. К. к. I и II), либо после азосочетания проводят кватернизацию (так получают К. к. IV). К. к. на основе 1, 3, 3-триметил-2-метиленидолина получают след. способами: коиденсацией с диалкиламинобензальдегидами (иапр., III); азосочетанием с диазотированными ароматич. аминами с послед. алкилированием (V); присоединением к метиленовой группе формильного остатка с послед. конденсацией с аминами, производными индола (VI) или др.

К. к. выпускают в виде порошков или жидких форм. Порошки содержат наполнители, предохраняющие краситель от слеживания (декстрин или соли, напр. Na_2SO_4), в кол-ве 10–80%. Более удобные для применения жидкие формы водные конц. р-ры К. к. (чаще всего ацетатов) с добавками уксусной к-ты и антифриза, а иногда конц. р-ры К. к. в этиленгликоле или др. орг. р-рителях, смешивающихся с водой. Жидкие К. к. должны быть устойчивы при хранении, не замерзать до −20 °C, смешиваться с водой в любых соотношениях; при их растворении должна получаться красильная ванна с pH 4–5.

Крашение ПАНВ катионными красителями (одним или их смесью, т. н. смесовое крашение) ведут при постепенном нагревании (ок. 1,5 ч) красильной ванны до т-ры, близкой к кипению. Скорость выбирания разл. К. к. из ванны волокном неодинакова; для ее характеристики пользуются эмпирич. «коэф. совместимости» (1–2 - быстрое выбирание, 3 среднее, 4–5 - медленное). В случае смесового крашения следует подбирать К. к., имеющие близкие величины этого коэффициента. Наиб. применение в СССР приобрел непрерывный способ крашения в геле, когда в произ-ве ПАНВ свежеполученные нити («мокрый жгут») пропускают через

красильную ванну, непрерывно пополняемую р-ром красителя. Длительность пребывания в ванне при т-ре ок. 50 °С всего неск. секунд. Такая скорость крашения возможна благодаря тому, что волокно находится в гелеобразном, рыхлом состоянии, еще не приобрело гидрофобных св-в и р-р красителя свободно проникает в его поры (скорость крашения не лимитируется диффузией).

Окраски на ПАНВ, получаемые с помощью К. к., по сочетанию яркости с устойчивостью к свету и др. воздействиям превосходят окраски, получаемые остальными классами красителей на любых др. волокнах. Нек-рые К. к. применяют для окраски кожи, входят в состав чернил и чернильных паст. Отдельные К. к. в небольшом масштабе используют для получения пигментов посредством солеобразования с гетерополикислотами (см. *Лаки основные*).

Выпуск К. к. в мире увеличивается в соответствии с ростом произ-ва ПАНВ, т. к. лишь небольшая доля их окрашивается др. красителями (техн. углеродом и еще реже цветными пигментами; крашение осуществляют в массе).

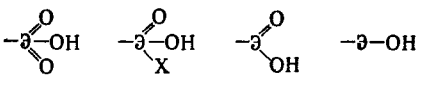
Мировое произ-во К. к. 40–45 тыс. т/год (1985).

Лит.: Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 4, Л., 1975, с. 163–206; Степанов Б. И., Чалых Э. М., Сазанова А. А., «Хим. пром-сть», 1981, № 7, с. 399–400, Горелик М. В. [и др.], «Хим. пром-сть», 1981, № 10, с. 589–92; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984; Ullmanns Encyklopädie, 4 Aufl., Weinheim, 1972–84; Bd 7, S. 643–644; Bd 8, S. 222–242; Bd 11, S. 138–42, 717; Bd 13, S. 571–80; Bd 16, S. 635–60; Bd 17, S. 71, 459–74; Bd 23, S. 389–415.

И. А. Троянов.

КАТИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ (поликислоты, катиониты), синтетич. сетчатые полимеры, способные к обмену катионов в водных и водно-орг. р-рах электролитов. В полимерной матрице (каркасе) К. с. фиксированы ионогенные группы, способные диссоциировать на полианионы и компенсирующие их заряды подвижные катионы (противоионы), напр. (для одной группы) $П—SO_3H \rightleftarrows П—SO_3^- + H^+$, участвующие в *ионном обмене* с разл. др. катионами.

Кислотность смолы определяется хим. строением ионогенных групп, напр.:



(в зависимости от валентности элемента Э = S, P, As, C; X = OH, H, R), природой элемента, числом атомов =O у атома Э, а также природой матрицы и сшивающего агента.

По кислотности ионогенных групп К. с. подразделяют б. ч. на сильно-, средне- и слабокислотные (кислотность смолы определяют значением pK_a). Смолы первого типа содержат группы SO_3H (pK_a 1–2), второго типа – P(O)(X)OH, где X = H, OH, R, OR; R – орг. или любая др. группа [$pK_a \sim 3–4{,}5$; для $P(O)(OH)_2$ $pK_{a_2} \sim 8–10$], смолы третьего типа – группы COOH, ArOH, ArSH, $Ar(OH)_2$, pK_a 5–10. Существуют также бифункц. К. с., содержащие одновременно группы SO_3H и COOH, SO_3H и C_6H_4OH, COOH и C_6H_4OH. Обменная емкость для сильнокислотных К. с. в отличие от слабо- и среднекислотных не зависит от pH р-ра. По структуре м. б. микропористыми, или гелевыми, и макропористыми (см. *Макропористые ионообменные смолы*).

Методы получения: 1) полимераналогичные превращ. сетчатых сополимеров (гл. обр. стирола с дивинилбензолом), напр. сульфирование, фосфорилирование гидроксилсодержащих сополимеров; 2) сополимеризация или сополиконденсация соответствующих мономеров, напр. поликонденсация сульфокислот с альдегидами, полимеризация фосфорсодержащих мономеров, производных акриловой к-ты с диенами.

К. с. – твердые, нерастворимые, ограниченно набухающие продукты; достаточно устойчивы в р-рах к-т и щелочей, орг. р-рителях. Сильные окислители (H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3) разрушают К. с., отщепляя б. ч. ионогенные группы; фосфорсодержащие катиониты более устойчивы, чем сульфокислотные. Термостойкость смолы с группами $P(O)(OH)_2$ составляет 150–175 °С, с группами SO_3H – до 120–150 °С, с группами COOH – 130–160 °С. К. с. поликонденсац. типа менее химически и термически стойки, чем смолы полимеризац. типа. Мех. прочность достаточно высока, особенно у гранулир. и макропористых смол.

Избирательность сульфокислотных К. с. уменьшается в ряду ионов $K^+ > Na^+ > Li^+$ с увеличением размера гидратир. иона и возрастает в ряду металлов $M^{1+} < M^{2+} < M^{3+}$. Для фосфорнокислотных и карбоксильных К. с. характерна высокая избирательность по отношению к поливалентным металлам, в т. ч. способным к комплексообразованию, и металлам, дающим оксидные катионы, напр. UO_2^{2+}, VO^{2+}.

Применяют К. с. при *водоподготовке* (также и в сочетании с анионообменными смолами), в гидрометаллургии для избирательного извлечения поливалентных металлов, для извлечения из р-ров неорг. и орг. в-в основного характера, для селективного выделения ценных, биологически активных в-в из биосырья, как кислотные кат. (напр., при этерификации к-т, гидролизе эфиров) и носители катализаторов, ферментов, комплексонов, для получения гетерог. мембран и др. См. также *Иониты*.

Лит.: Самсонов Г. В., Тростянская Е. Б., Елькин Г. Э., Ионный обмен, Л., 1969; Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 992–1000; Ионообменные материалы. Каталог. НПО Бнохимреактив, М., 1978; Иониты. Каталог, НИИТЭХИМ, Черкассы, 1980; Гребенюк В. Д., Мазо А. А., Обессоливание воды ионитами, М., 1980.

А. Б. Пашков.

КАТИОНОТРО́ПНЫЕ ПЕРЕГРУППИРО́ВКИ, см. *Перегруппировки молекулярные*.

КАТИО́Н-РАДИКА́ЛЫ, см. *Ион-радикалы*.

КАТИО́НЫ, см. *Ионы*.

КАТО́ДНАЯ ЗАЩИ́ТА, см. *Электрохимическая защита*.

КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕ́НТНЫЙ МИКРОАНА́ЛИЗ, неразрушающий метод *локального анализа* полупроводников и диэлектриков, основанный на катодолюминесценции – разновидности люминесценции, к-рая возбуждается первичным пучком электронов (микрозондом) и возникает вследствие излучат. рекомбинации электронно-дырочных пар или внутр. переходов в люминофорах. Свечение люминофоров м. б. обусловлено как св-вами основы, так и примесями. Спектры излучения разл. люминофоров могут находиться в интервале от коротковолновой УФ до ближней ИК области. Ширина спектральных полос ($\Delta\lambda$) варьирует от сотен до долей нм и для мн. материалов уменьшается при охлаждении.

К. м. осуществляют с помощью электронно-зондовых приборов (см. *Электронно-зондовые методы*), в первую очередь растровых электронных микроскопов, оснащенных устройствами для регистрации спектров катодолюминесценции. Такое устройство содержит: держатель образца с криогенной системой (обычно содержащей жидкий азот), к-рая позволяет охлаждать образец до 100 К и ниже; концентратор оптич. излучения, генерируемого микрозондом; блок электронной модуляции микрозонда (в ряде случаев совмещенный со стробоскопом – прибором для импульсной регистрации модулир. света); оптич. спектрометр, содержащий призму или дифракц. решетку; регистрирующий прибор, преобразующий оптич. сигнал в электрический, – фотоэлектронный умножитель или полупроводниковый детектор на основе PbS, InSb либо др.; систему обработки информации, обеспечивающую получение растрового изображения на видеоблоке, цифровую индикацию интенсивности в точке, на линии или растре, анализ и преобразование спектра катодолюминесценции (напр., фурье-преобразование) с помощью ЭВМ.

Диаметр микрозонда составляет 0,01–1 мкм, энергия электронов $(2–80)\cdot10^{-16}$ Дж. Локальность определений зависит от параметров микрозонда (его диаметра, энергии первичных электронов) и физ. св-в анализируемого образца и составляет обычно 1–10 мкм (иногда до 0,1 мкм).

Для проведения К. м. необходимо предварит. исследование эмиссионного спектра катодолюминесценции анализируемого образца. Идентификацию элементов проводят по положению выбранных аналит. линий (λ) в спектре.

Количеств. К. м. основан на зависимости интенсивности I краевой полосы спектра от концентрации элемента C. Градуировочные характеристики $C = f(I)$ имеют низкую вос-

производимость, т. к. на них влияет структура образца, характер взаимодействия атомов определяемого элемента с др. атомами в кристаллич. решетке, дефектами в кристалле, разл. носителями электрич. заряда и т. п., а также содержание примесей, гасящих люминесценцию. Относит. и абс. пределы обнаружения составляют соотв. $10^{-4}-10^{-6}$% и $10^{-12}-10^{-14}$ г и м. б. снижены модуляцией электронного пучка, охлаждением образца и т. д. Ниже 100 К м. б. проанализированы мн. полупроводники, не люминесцирующие в обычных условиях (напр., кремний), из-за резкого возрастания вероятности излучат. рекомбинации. К. м. нелюминесцирующих образцов можно провести при комнатной т-ре, если создать на их пов-сти люминесцирующий слой (напр., оксидный)

Определение концентраций элемента более 10^{-2}% в твердых р-рах кристаллофосфоров возможно по градуировочной характеристике $C = f(\Delta\lambda)$. При этом повышается воспроизводимость, правильность и локальность К. м. При линейчатом спектре катодолюминесценции (напр., в случае оксидов РЗЭ) повышается селективность анализа.

К. м. применяется для изучения распределения элементов в кристаллах, стеклах, тонких пленках на пов-сти твердых тел, идентификации фаз в минералах, обнаружения люминесцирующих включений в сплавах, биол. объектах.

Лит. Практическая растровая электронная микроскопия, пер. с англ., М., 1978. *Ф. А. Гимельфарб*

КАУСТОБИОЛИ́ТЫ (от греч. kaustós – горючий, bíos – жизнь и líthos – камень), твердые горючие ископаемые орг. происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растит. или животных организмов под воздействием физ.-хим., биол. и геол. факторов. Термин «К.» предложен Г. Потонье (1888). В зависимости от состава исходного материала К. подразделяют на гумиты (см. *Антрацит, Бурые угли, Каменные угли, Торф*), *сапропелиты* и липтобиолиты. Многие совр. геологи по условиям образования различают две группы: К. угольного ряда (*горючие сланцы*, ископаемые угли, торф) и К. нефтяного и нафтоидного ряда (см., напр., *Асфальт, Воски, Нефть*). Нек-рые ученые относят к К. также *газы природные горючие*. Единая классификация К. не разработана из-за различий в условиях образования, составе и технол. св-вах.

Лит. Потонье Г., Происхождение каменного угля и других каустобиолитов, пер. с нем., Л.–М., Грозный, Новосиб., 1934; Муратов В. Н., Геология каустобиолитов, М., 1970; Нестеренко Л. Л., Бирюков Ю. В., Лебедев В. А., Основы химии и физики горючих ископаемых, К., 1987.

М. Л. Улановский.

КАУЧУ́К НАТУРА́ЛЬНЫЙ (НК), 1,4-*цис*-полиизопрен $[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-]_n$, получаемый в осн. коагуляцией к-тами (уксусной, муравьиной и др.) *латекса натурального*. Продукт коагуляции – коагулюм – превращают в листы или измельчают, промывают, сушат и упаковывают в кипы или брикетируют. Важнейшие пром. типы НК – рифленый смокед-шитс (RSS; коагулюм после сушки подвергают копчению в спец. камерах) и светлый креп (PCR; при его получении в латекс для отбеливания добавляют $NaHSO_3$). Сорт в каждом типе НК оценивается визуально. Получил значит. развитие (после 1965) выпуск технически классифицир. марок НК (SMR, SIR, SCR, TTR и др.) с регламентированными вязкостью, цветом, скоростью вулканизации и св-вами вулканизатов. Пром. сорта НК включают 5–7% по массе некаучуковых в-в (белков, липидов, жирных к-т, золы и др.), влияющих на его стабильность и перерабатываемость.

Полиизопрен НК содержит 100% звеньев, присоединенных в положении 1,4 *цис*-конфигурации, непредельность его составляет 95,0–98,5% Характеризуется широким (часто бимодальным) ММР. Среднечисловая мол. м. 100 тыс. – 300 тыс., среднемассовая 1,3–2,6 млн. В НК имеются азот- и кислородсодержащие функц. группы, по к-рым происходит сшивание каучука, начинающееся при подсочке дерева во время получения латекса и продолжающееся при хранении каучука. Р-римость НК в хороших р-рителях (бензол, толуол, бензин, $CHCl_3$, CCl_4 и др.) 60–85%. Плотн. 0,91 г/см^3; т. стекл. от -69 до -74 °С; n_D^{20} 1,5190–1,5195 (смокед-шитс), 1,5218–1,5222 (светлый креп); плотн. энергии когезии 261–292 МДж/м^3; C_p^0 1,88 кДж/(кг·К); $\Delta H^0_{сгор}$ –45,25 МДж/кг; теплопроводность 0,13 Вт/(м·К); термич. коэф. объемного расширения (62–67)·10^{-5} °С$^{-1}$; коэф. газопроницаемости [м^2/(Па·с)]: 369·10^{-18} (H_2), 175·10^{-18} (O_2), 60,4·10^{-18} (N_2); ε (1 кГц) 2,37–2,70; tgδ (1 кГц) 0,001–0,003; $\rho 10^{12}-10^{15}$ Ом·м; диэлектрич. прочность 3,937 В/мм. НК кристаллизуется при охлаждении и деформировании (в недеформир. состоянии – при т-рах от -50 до 20 °С, с макс. скоростью при -25 °С). Макс. степень кристалличности 30–40%, т-ра плавления кристаллич. фазы 15–40 °С в зависимости от условий кристаллизации.

Нагревание очищенного НК в отсутствие света и O_2 вызывает деструкцию и структурирование, приводит к уменьшению ненасыщенности и гелеобразованию. При т-рах выше 280–300 °С наблюдается пиролиз. Под действием УФ света и др. ионизирующих излучений НК преим. деструктируется. При нагр. и облучении УФ светом в присут. O_2 преобладают термо- и фотоокислит. деструкции НК. Озон вызывает растрескивание растянутых вулканизатов НК (озонное растрескивание).

Вследствие кристаллизации НК при хранении его подвергают перед переработкой декристаллизации (распарке) горячим воздухом при 50–70 °С или токами высокой частоты. Из-за низкой исходной пластичности (до 0,1–0,2) его пластицируют в резиносмесителях (при 100–150 °С), на вальцах (30–60 °С) и др. обычно до пластичности 0,25–0,50. Наиб. эффективна высокотемпературная пластикация НК в присут. 0,3–0,5 мас. ч. ускорителей (производных тиофенолов, дисульфидов и др.). Разработаны марки SMR, не требующие предварит. декристаллизации и пластикации. НК технологически совместим с др. ненасыщ. каучуками, полиэтиленом, сополимерами стирола.

При приготовлении резиновых смесей на основе НК используют серные, изоцианатные и др. вулканизующие системы, активные и неактивные (в т. ч. светлые и цветные) наполнители, антиоксиданты, антиозонанты, пластификаторы и др. обычно применяемые ингредиенты. Изготовление и переработку смесей, вулканизацию изделий проводят на обычном оборудовании резиновых заводов.

НК характеризуется уникальным комплексом техн. св-в: высокими клейкостью и когезионной прочностью резиновых смесей; эластичностью, прочностью и сопротивлением раздиру резии, в т. ч. ненаполненных и наполненных неактивными наполнителями, хорошими сопротивлением росту трещин, морозо- и износостойкостью, тягово-сцепными св-вами. Резины на основе НК (их св-ва см. в табл.) хорошо противостоят действию большинства к-т (не являющихся окислителями), щелочей, р-ров солей, но не стойки к действию масел и топлив.

СВОЙСТВА ВУЛКАНИЗАТОВ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

Показатель	Ненаполненные вулканизаты	Вулканизаты, содержащие техн. углерод	
		30 мас. ч.	50 мас. ч.
$\delta_{раст}$, МПа	28–36	34–39	30–35
Относит. удлинение, %	700–900	700–850	600–750
Остаточное удлинение, %	8–16	25–35	30–45
Напряжение при удлинении 500%, МПа	2,5–5,5	12–16,5	16–23
Сопротивление раздиру, кН/м	35–55	100–165	130–170
Твердость по ТМ-2	35–40	50–60	65–75
Эластичность по отскоку, %	65–75	50–60	34–52
Коэф. морозостойкости при -45 °С	0,40–0,90	0,40–0,55	0,25–0,40

НК – каучук общего назначения. Его применяют в произ-ве шин (~ 60% всего НК), РТИ (транспортерных лент, приводных ремней, рукавов, амортизаторов, прокладок, уплотнителей и др.), клеев, эбонитов, электроизоляц. материалов,

губчатых резин, резиновых изделий бытового, санитарно-гигиенич., мед., пищ. и спортивного назначения и др.

Мировое произ-во НК ок. 4,3 млн. т/год (1985). Крупные производители НК – Малайзия, Индонезия, Таиланд, Индия, Шри-Ланка, КНР, СРВ.

Лит Догадкин Б А, Химия эластомеров, 2 изд, М, 1981, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 20, N Y, 1982, p 468 91, Natural Rubber Science and Technology, ed A D Roberts, N Y, 1988

В А Гречановский Ф Е Куперман

КАУЧУКИ́ СИНТЕТИ́ЧЕСКИЕ (СК), синтетич. полимеры, способные перерабатываться в *резину* путем *вулканизации*. Составляют осн. массу эластомеров.

Классификация. Обычно приняты классификация и наименование К. с. по мономерам, использованным для их получения (изопреновые, бутадиеновые, бутадиен-стирольные и т. п.), или по характерной группировке (атомам) в основной цепи или (и) боковых группах (напр., полисульфидные, уретановые, кремнийорг., фторкаучуки).

К. с. подразделяют также по др. признакам, напр. по содержанию наполнителей – на ненаполненные и *наполненные каучуки*, по мол. массе (консистенции) и выпускной форме – на твердые, жидкие (см. *Жидкие каучуки*) и порошкообразные. Часть К. с. выпускают в виде водных дисперсий – *латексов синтетических*. Особая группа К. с. – *термоэластопласты*.

По областям применения К. с. разделяют на каучуки общего и спец. назначения (см. табл.). К первым относят К. с. с комплексом достаточно высоких техн. св-в (прочностью, эластичностью, износостойкостью, усталостной выносливостью и др.), пригодные для массового изготовления широкого круга изделий, ко вторым – каучуки, одно или неск. св-в к-рых обеспечивают выполнение специфич. требований к изделиям и их работоспособность часто в экстремальных условиях эксплуатации.

Свойства. К. с. – аморфные или сравнительно слабо кристаллизующиеся полимеры с высокой гибкостью и относительно малым межмол. взаимод. цепей, что обусловливает их высокую конформац. подвижность в широком интервале т-р. Характеристикой подвижности цепей может служить т-ра стеклования каучуков. Ее значения в значит. мере определяют комплекс их деформационных и прочностных св-в.

Ненасыщ. К. с. присоединяют H_2, галогены, тиолы, карбоновые и тиокислоты, нитрозосоед., глиоксаль, хлораль, эпоксидируются надкислотами, циклизуются под действием к-т, сшиваются серой, пероксидами, малеиновым ангидридом, динитрозосоединениями. Хим. св-ва таких К. с. определяются содержанием и положением двойных связей, природой и положением заместителей (боковых групп). Насыщ. К. с. значительно менее активны. Их хим. св-ва определяются прочностью связей в основной цепи и типом боковых групп.

Окисление под действием O_2 и O_3, ускоряющееся при воздействии света и нагревании, вызывает деструкцию и структурирование (сшивание) К. с. Для защиты от окисления в них вводят *антиоксиданты* в кол-ве 0,15–2,0% по массе. Гарантийный срок хранения К. с. составляет обычно 0,5–2 г. Термостойкость К. с. выше, чем НК. Наиб. термостойки каучуки с неорг. основной цепью (напр., кремнийорганические) и фторкаучуки. Под действием ионизирующих излучений большинство К. с. сшивается; бутилкаучук и полиизобутилен, содержащие в цепи четвертичные атомы С, деструктируются.

Большинство К. с. менее склонно к механодеструкции, чем НК. Совр. марки К. с. не требуется подвергать пластикации.

Ненасыщ. каучуки обычно вулканизуют с применением серных вулканизующих систем, насыщенные – орг. пероксидами, ионизирующими излучениями и др.

Получение и применение. Полимеризация – осн. метод получения К. с. из диенов и олефинов. Поликонденсацией синтезируют гл. обр. полисульфидные, уретановые и нек-рые др.

По технол. оформлению процессы можно разделить на эмульсионные и растворные. Первые осуществляют, как правило, под влиянием *инициаторов радикальных*, вторые – в присут. ионных *катализаторов полимеризации*.

ВАЖНЕЙШИЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

Наименование, отечественная марка	Хим. состав	Структурная формула	Общая характеристика	Области применения
		Каучуки общего назначения		
Изопреновые каучуки СКИ	Стереорегулярный полиизопрен с высоким содержанием звеньев 1,4-*цис*	$[-CH_2C(CH_3)=CHCH_2-]_n$	Высокие прочность, сопротивление раздиру, эластичность, усталостная выносливость, хорошая износостойкость	Шины, РТИ, обувь, кабельные резины, изделия бытового, пищ и мед назначения, эбониты и др
Бутадиеновые каучуки СКД, СКДЛ, СКДЛПР	Стереорегулярные полибутадиены с высоким или средним содержанием звеньев 1,4-*цис*	$[CH_2CH=CHCH_2]$	Высокие износостойкость, эластичность, морозостойкость, усталостные св-ва	Шины, транспортерные ленты и др РТИ, кабельные резины, обувь, ударопрочный полистирол и др
СКДСР, СКБ	Полибутадиены с повыш содержанием звеньев 1,2	$[CH_2CH(CH=CH_2)]_n$	Высокие термостойкость, фрикционные св-ва	РТИ, обувь, асбестотехн и электротехн изделия
Бутадиен-стирольные каучуки СКС, СКМС	Сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом	$[-CH_2CH=CHCH_2-]_n-[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_m$	Хорошие прочность, износостойкость, сопротивление старению	Шины, РТИ, обувь, кабельные резины, широкий ассортимент изделий разл назначения
		Каучуки специального назначения		
Бутилкаучук БК	Сополимеры изобутилена с 0,6–3,0% мол изопрена	$[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n-[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$	Высокие газонепроницаемость, тепло-, озоно-, атмосферо-, паро-, водостойкость, стойкость к действию к-т и щелочей, диэлектрич св ва	Автокамеры, теплостойкие и др РТИ, электроизоляция, антикоррозионные покрытия, прорезиненные ткани и др
Этилен-пропиленовые каучуки СКЭП, СКЭПТ	Сополимеры этилена с пропиленом (СКЭП) и третьим (диеновым) мономером (СКЭПТ)	$[CH_2CH_2-]_n-[-CH_2CH(CH_3)-]_m$	Высокие тепло-, озоно-, атмосферостойкость, стойкость к окислению, действию к-т и щелочей, воды, высокие диэлектрич св-ва	Автокамеры, теплостойкие РТИ, губчатые изделия, прорезиненные ткани, изоляция проводов и кабелей
Хлоропреновые каучуки наирит	Полихлоропрен	$[-CH_2C(Cl)=CH-CH_2-]_n$	Высокие масло-, бензо-, озоно-, атмосферостойкость, стойкость к действию агрессивных сред, негорючесть	Маслобензостойкие РТИ, защитные оболочки проводов и кабелей, обкладка хим. аппаратуры, емкостей для нефтепродуктов, клеи
Бутадиен-нитрильные каучуки СКН	Сополимеры бутадиена с акрилонитрилом	$[CH_2CH=CHCH_2-]_n-[-CH_2CH(CN)-]_m$	Высокие масло-, бензо-, теплостойкость	Маслобензостойкие РТИ, изоляц и электропроводящие резины, каблуки и подошвы, тепло- и маслостойкие эбониты и др.

Продолжение таблицы

Наименование, отечественная марка	Хим. состав	Структурная формула	Общая характеристика	Области применения
Полисульфидные каучуки тиоколы	Продукты конденсации β β'-дихлордиэтилового или др. эфиров с полисульфидом Na	$[-CH_2CH_2OCH_2CH_2SS-]_n$	Высокие масло-, бензостойкость, стойкость к действию разб. к-т и щелочей, озона, УФ света, диэлектрич. св-ва, малая газо- и влагопроницаемость	РТИ, герметизирующие составы
Кремнийорганические каучуки СКТ	Полиорганосилоксаны	$[-SiOSiO-]_n$ (R R)	Высокие тепло-, морозостойкость, диэлектрич. св-ва, озоно-, кислородо-, светопогодостойкость, стойкость к действию кипящей воды, р-ров солей, разб. к-т и щелочей, гидрофобность, физиол. инертность	Термо-, морозо-, атмосферостойкие РТИ, электроизоляция проводов, кабелей, обмоток генераторов и моторов, изделия пищ., мед. назначения, герметики
Фторкаучуки СКФ	Сополимеры частично или полностью фторированных олефинов	$[-CF_2CF-]_n[-CF_2CH_2-]_m$ (CF_3)	Высокие теплостойкость и хим. инертность, стойкость к УФ облучению, действию сильных окислителей (O_3, конц. HNO_3 и др.), минер. масел и р-рителей, микроорганизмов, негорючесть	РТИ, изоляция проводов и кабелей, работающих в условиях высоких т-р и агрессивных сред, антикоррозионная защита хим. аппаратуры, герметики
Акрилатные каучуки	Сополимеры сложных эфиров акриловой к-ты друг с другом или с акрилонитрилом	$[-CH_2-CH-]_n[-CH_2-CH-]_m$ ($C(O)OR$; CN)	Высокие стойкость к действию тепла, O_2, O_3, горячим, в т. ч. серосодержащим, маслам и смазкам, к порезам, газонепроницаемость, адгезионные св-ва	Тепло-, маслостойкие автодетали и др. РТИ, изоляция проводов и кабелей, цветостойкие резины, ударопрочные пластики, адгезивы, покрытия, клеи и др.
Уретановые каучуки СКУ	Полиуретаны, получаемые взаимод. полиэфиров с концевыми ОН-группами и диизоцианатов	$[-CNHR'NHCORO-]_n$ (O; O)	Высокие прочность, износостойкость, масло- и бензостойкость, устойчивость к действию света, озона, радиации, вибростойкость	РТИ (в т. ч. цветные и прозрачные), износостойкие покрытия, массивные шины, низ обуви, искусств. кожа, клеи, герметики
Хлорсульфированный полиэтилен ХСПЭ	Полиэтилен, содержащий хлорсульфоновые группы	$\sim\{[-(CH_2)_3CHCl(CH_2)_2-]_{12}-CH_2CH(SO_2Cl)-\}_{17}\sim$	Высокие прочность, износостойкость, теплостойкость, устойчивость к действию озона, сильных окислителей, агрессивных сред, кипящей воды, минер масел; хорошие диэлектрич. св-ва, совместимость с др. каучуками	РТИ, изоляция проводов и кабелей, резиновая обувь, покрытия полов, белая боковина шин, лаки и краски, прорезиненные ткани, обкладка валов и хим. аппаратуры
Пропиленоксидный каучук СКПО	Сополимер пропиленоксида с 2-8 мол. % аллилглицидилового эфира	$[-CH_2CH(CH_3)-O-]_n$ $[-CH_2CH(CH_2OCH_2CH=CH_2)-O-]_m$	Высокие стойкость к действию озона, щелочей, воды, прочность, эластичность, температуро-, тепло- и морозостойкость, удовлетворит. маслостойкость и износостойкость	Прокладки, шланги, амортизаторы, автодетали и др. РТИ, прорезиненные ткани, озоностойкие покрытия
Эпихлоргидриновый каучук СКЭХГ	Гомо- и сополимеры эпихлоргидрина с этиленоксидом	$[-CH_2-CH(CH_2Cl)-O-]_n$ $[-CH_2CH_2-O-]_m$	Высокие масло-, бензо-, озоно-, свето- и термостойкость, газонепроницаемость, прочность связи с металлами, негорючесть (гомополимер), удовлетворит. морозостойкость	РТИ, авто- и авиадетали, рукава, уплотнители, прокладки, детали холодильных установок, герметики и др.
Полиизобутилен	Гомополимер изобутилена	$[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$	Высокая стойкость к действию агрессивных сред, водо-, газонепроницаемость, хорошие диэлектрич. св-ва, термо- и озоностойкость, совместимость с др. каучуками и пластмассами	Электроизоляция, антикоррозионные покрытия, прорезиненные ткани, клеи, герметизирующие составы и др.

Наиб. распространенные мономеры для произ-ва К. с. – бутадиен, изопрен, стирол, α-метилстирол, хлоропрен, изобутилен, этилен, пропилен, акрилонитрил.

Крупнотоннажные произ-ва К. с. – непрерывные технол. процессы, осуществляемые в батареях (каскадах) реакторов емкостью 15–20 м^3 каждый, снабженных интенсивными перемешивающими устройствами и рубашками, через к-рые циркулирует хладагент. Тепло может отводиться и за счет испарения мономера или р-рителя. Полученные К. с. выделяют из эмульсии или р-ра, подвергают сушке, брикетированию (обычно масса брикета ~ 30 кг) и упаковке.

Перспективно произ-во каучуков в сыпучей (порошкообразной или гранулированной) форме, что позволяет резко снизить энергозатраты при их переработке и автоматизировать процесс изготовления резиновых смесей.

Контроль выпускаемых К. с. ведется по их мол. параметрам, составу, пластоэластич. св-вам, вулканизац. характеристикам смесей и физ.-мех. показателям резин в стандартных рецептах.

Из К. с. изготовляют св. 50 000 разл. изделий. Осн. области применения: шины, РТИ, резиновая обувь, изоляция проводов и кабелей и др. (см. также табл.).

К. с. впервые получен Г. Бушарда в 1879 при обработке изопрена (продукта сухой перегонки НК) соляной к-той. Крупное пром. произ-во К. с. – натрийбутадиенового (СКБ) – осуществлено впервые в СССР в 1932 по способу С. В. Лебедева. В 1985 мировое произ-во К. с. достигло 12 млн. т/год; их производят 29 стран, в т. ч. (тыс. т): США – 2026, Япония – 1158, Франция – 544, ФРГ – 448, Великобритания – 270, Бразилия 266; СССР занимает по объему произ-ва К. с. первое место в мире. В 80-е гг. доля К. с. в общем балансе каучуков составила ~ 74%.

Лит. Соболев В. М., Бороднина И. В., Промышленные синтетические каучуки, М., 1977; Догадкин Б. А., Донцов А. А., Шершнев В. А., Хи-

мия эластомеров 2 изд М 1981 Синтетический каучук под ред И В Гармонова, 2 изд Л, 1983 *Б Д Бабицкий Ф Е Куперман*

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ, идентификация (обнаружение) компонентов анализируемых в-в и приблизительная количеств оценка их содержания в в-вах и материалах В качестве компонентов м б атомы и ионы, изотопы элементов и отдельные нуклиды, молекулы функц группы и радикалы, фазы (см *Элементный анализ Изотопный анализ Молекулярный анализ Органических веществ анализ, Фазовый анализ*)

Первоначально К а возник как вид органолептич восприятия продуктов потребления и произ-ва для оценки их качества В первую очередь это относилось к лек в-вам, для анализа к-рых был разработан т наз мокрый путь, т е анализ жидкостей и р-ров С переходом к произ-ву и применению металлов возник *пробирный анализ*, первоначально как К а для определения подлинности благородных металлов В дальнейшем он стал методом приближенного количеств анализа Одновременно развивались разл варианты пирохим К а для определения цветных металлов, железа, а также для анализа содержащих металлы минералов и руд Качеств анализ сигналом при этом служили внеш вид королька восстановленного металла, окраска конденсатов выделяющихся летучих продуктов, образование характерно окрашенных стекол («перлов») при сплавлении анализируемых в-в с содой, бурой или селитрой

В основу анализа орг соед еще А Лавуазье положил процессы сожжения с образованием CO_2 и H_2O Далее этот метод был развит др учеными на основе тех же пирохим процессов и газового анализа, причем К а тесно слился с количественным После открытия изомерии в К а было включено изучение хим структуры орг соединений Классический орг анализ – родоначальник микрохим методов анализа и автоматич анализаторов

Параллельно с хим методами К а развивались и чисто физические – от метода установления хим состава бинарного сплава путем измерения уд веса (метод Архимеда) до спектроскопии, измерения эдс, поверхностного натяжения р-ров и т д С сер 20 в значение физ методов К а неизмеримо возросло

Качеств и количеств анализы развивались в тесном взаимод, т к только при уточнении количеств данных возможна полная расшифровка качеств компонентного состава в-ва, а на основе данных К а – совершенствование количеств анализа При этом К а строится на основе возрастающей дифференциации св-в компонентов, а количественный – на возможности воспринимать и дифференцировать аналит сигналы миним интенсивности

Хим методы элементного анализа неорг. соединений Основаны на ионных р-циях и позволяют обнаруживать элементы в форме катионов и анионов Для К а катионов используют разл схемы систематич анализа с последоват разделением катионов на группы и подгруппы, внутри к-рых возможна идентификация отдельных элементов Аналит группы обычно именуют по групповому реагенту

1 Группа соляной к-ты, в нее входят Ag, Hg(I), Pb, Tl(I), к-рые образуют хлориды, малорастворимые в воде и кислых р-рах, а также W, Nb, Ta, образующие в этих же условиях малорастворимые гидраты оксидов

2 Группа гидразина, в нее входят Pd, Pt, Au, Se, Te, к-рые восстанавливаются в кислом р-ре при отсутствии благородных металлов эта группа опускается а Se и Te переходят в следующую

3 Группа сероводорода Подразделяют на три подгруппы а) меди Cu Pb, Hg(II), Bi, Cd образуют сульфиды, нерастворимые в полисульфиде аммония $(NH_4)_2S_n$, б) мышьяка As, Sb Sn образуют тиосоли, р римые в $(NH_4)_2S_n$, в) более редких элементов Ge, Se, Te, Mo, образуют сульфиды, р-римые в $(NH_4)_2S_n$

4 Группа $(NH_4)_2S$ уротропина, элементы к-рой образуют сульфиды или гидроксиды, малорастворимые в аммиачном р-ре $(NH_4)_2S$ Подразделяют условно на три подгруппы а) элементы со степенью окисления +2 – Co, Ni, Mn, Zn, б) элементы со степенью окисления +3 – Fe, Al, Cr, в) др элементы – Be, Ga, In, Sc, Y, La, Th, U, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta (при наличии катионов этой подгруппы предварительно отделяют элементы с высокими степенями окисления обработкой уротропином в слабокислой среде) К этой группе относят также V, W, образующие первоначально р-римые тиосоли, разрушающиеся при подкислении

5 Группа $(NH_4)_2CO_3$, в нее входят Ca, Sr, Ba, к-рые образуют карбонаты, малорастворимые в аммиачной среде, и не образуют осадков с описаиными групповыми реагентами

6 Группа р-римых соед, не образующих осадков со всеми указанными групповыми реагентами, – Li, Na, K, Mg, Rb, Cs В учебных курсах нумерацию групп часто обращают, начиная ее с группы р-римых соединений

Недостатки описанной схемы плохое отделение Zn^{2+} от Cd^{2+}, неточное разделение Sn^{2+}, Pb^{2+}, соосаждение нек-рых сульфидов четвертой группы (Fe и Zn) с CuS, окисление сульфидов в р-римые сульфаты и др, а также высокая токсичность H_2S Имеются бессероводородные методы систематич К а К ним относятся методы с применением заменителей H_2S, дающих ион S^{2-} в водных р-рах (тиомочевина, тиоацетамид, тиосульфат), и наиб распространенные методы без иона S^{2-} кислотно-щелочной, аммиачно-фосфатный, гидразин-гидроксиламиновый, фторидно-бензоатный и др Напр, в кислотно-щелочном методе катионы разделяют на группы малорастворимых хлоридов или сульфатов, амфотериых гидроксидов, нерастворимых в щелочах гидроксидов, амминокомплексов, растворимых в воде солей

Полные схемы систематич К а осуществляются редко Обычно их используют частично в соответствии с конкретным набором ионов, для разделения ионов металлов в количеств анализе, а также в учебных курсах аналит химии

К а смесей неметаллов (исключая анализ орг в-в) осуществляют путем идентификации анионов в водных и водно-орг средах Анионы не имеют общеустановленного разделения на группы, число к-рых значительно варьирует в разных схемах анализа Обычно анионы классифицируют по признаку растворимости солей (табл 1) и по признаку окислит-восстановит активности (табл 2) Групповые

Табл 1 **КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ ПО ПРИЗНАКУ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ**

Групповой реагент	Анионы	Групповой признак
$BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	SO_4^{2-} SO_3^{2-} $S_2O_3^{2-}$ CO_3^{2-} SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-} F BO_2 $B_4O_7^{2-}$ PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, VO_3	Соли Ba мало растворимы в воде, соли Ag растворимы в к тах
$AgNO_3$ в азотнокислой среде	Cl Br I SCN S^{2-} CN, ClO, BrO_3, IO_3, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	Соли Ag мало растворимы в HNO_3
–	NO_3, NO_2, MnO_4, ClO_3, CH_3COO	Соли Ba и Ag растворимы в воде

реагенты в анализе анионов служат только для их обнаружения (в отличне от катионов, где такие реактивы служат и для разделения) Для отделения катионов, мешающих обнаружению анионов, анализируемый р-р предварительно обрабатывают 1 М р-ром соды для осаждения карбонатов, гидроксокарбонатов и гидроксидов тяжелых металлов (на карбонат-ион, возможно имеющийся в пробе, проводят предварит испытание)

При наличии в анализируемом в-ве ионов, для к-рых существуют селективные реагенты, их обнаружение проводят из исходного р-ра с помощью характерных индиви-

Табл 2 КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ ПО ПРИЗНАКУ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

Групповой реагент	Анионы	Групповой признак
	Восстановители	
$KMnO_4+H_2SO_4$	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, S^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, NO_2^-	Обесцвечивание р-ра
I_2 крахмал + $+H_2SO_4$	S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$	Обесцвечивание р-ра
	Окислители	
$KI+1M\,H_2SO_4$ (крахмал)	CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, MnO_4^-, ClO^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, NO_2^-	Окрашивание р-ра
$MnCl_2$ + конц HCl	NO_3^-, CrO_4^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, NO_2^-, ClO^-, ClO_2^-, BrO_3^-, IO_3^-, MnO_4^-	Окрашивание р-ра
	Инертные	
	CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, BO_2^-	

дуальных р-ций (дробный метод). При этом обычно сначала изолируют мешающие компоненты осаждением или маскированием, а затем специфич. р-цией идентифицируют искомый ион. Основой для создания дробного анализа послужило получение большого набора *реагентов органических* на ионы неорг. в-в, а также разработка техники *капельного анализа*. Разработан дробный метод полного К. а. катионов и анионов.

Техника проведения К. а. развивается в направлении отказа от макрометодов и перехода к полумикро- (100–10 мг), микро- (10–0,1 мг) и ультрамикрометодам (менее 0,1 мг). Полумикроанализ широко применяют в учебной работе; микро- и ультрамикроанализ – при исследовании биол. объектов, а также в электронной технике, особенно полупроводниковой, и радиохимии.

Количеств. характеристика методик К. а. – предел обнаружения, т.е. миним. кол-во искомого компонента (в мкг или нг), к-рое м. б. надежно идентифицировано: для р-ров используется величина предельной концентрации $C_{x,\min}$ или обратная ей величина предельного разбавления D_x (предельный объем р-ра, к-рый приходится на 1 мкг определяемого компонента). Предел обнаружения и $C_{x,\min}$ связаны друг с другом выражением:

$$C_{x,\min} = \frac{\text{объем р-ра (мл)} \cdot 10^6}{\text{предел обнаружения (мкг)}}$$

Иногда пользуются величиной $pD_x = -\lg D_x$; для большинства микрохим. р-ций К. а. $pD_x = 4–6$.

Хим методы К. а. орг. соединений. В составе орг. соед обычно идентифицируют С, Н, О, N, S, P, галогены и др. Углерод – по CO_2, образующемуся после сжигания пробы в раскаленной трубке в присут. CuO; водород – по H_2O, конденсирующейся на холодных участках трубки, или по H_2S, к-рый образуется после прокаливания пробы с безводными Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ и обнаруживается бумагой, пропитанной р-ром $(CH_3COO)_2Pb$ или нитропруссида натрия. Азот, серу и галогены определяют после разложения в-ва расплавленным К или Na в открытых или запаянных стеклянных трубках по качеств. р-циям в р-ре на образующиеся KCN (или NaCN), сульфиды, тиоцианаты, цианаты и галогениды; одновременно определяют наличие углерода по остатку на фильтре. Кислород обычно идентифицируют по функц. группам (карбонильной, альдегидной и др.); для прямого обнаружения пробу нагревают в токе N_2 или H_2 в присут. платинового катализатора и идентифицируют по CO_2 и H_2O. Фосфор обнаруживают по р-ции с $(NH_4)_2MoO_4$, а мышьяк – по р-ции с H_2S после сплавления исследуемого в-ва с содой или селитрой и обработки остатка HCl. Металлы идентифицируют в зольном остатке после сожжения пробы.

Ряд специфич. и чувствительных р-ций для элементного анализа орг. соед. предложен в системе капельного анализа с помощью цветных р-ций.

Приборами для одновременного качеств. и количеств. элементного анализа служат автоматич. анализаторы типов CHN, CHNS, ClBrICHNS, к-рые снабжены специфич. сорбционными или серийными хроматографич. устройствами для разделения продуктов разложения и детекторами для их идентификации.

Важный метод исследования орг. соед. – функциональный К. а., т.е. обнаружение атомов или групп атомов, определяющих строение данного класса орг. соед. и их конкретные св-ва.

Хим. методы К. а. имеют практич. значение при необходимости обнаружения только неск. элементов. Для многоэлементного К. а. применяют физ.-хим. методы, такие как хроматография, электрохим. методы, в осн. полярография, и др. и физические методы, напр. атомно-эмиссионную спектрометрию (см. *Спектральный анализ*) (предел обнаружения 1 мкг на 1 г твердой пробы или 1 мл р-ра), *атомно-абсорбционный анализ* (предел обнаружения порядка пикограммов), рентгеноэмиссионный и рентгенофлуоресцентный анализ (см. *Рентгеновская спектроскопия*) (миним. анализируемый объем 1 мкм^3, предел обнаружения 10^{-2}–10^{-3}% по массе).

Молекулярный и функциональный К. а. проводят с помощью *инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, электронного парамагнитного резонанса*. Особое место в совр. К. а. занимает *масс-спектрометрия* и *хроматомасс-спектрометрия* (ниж. предел обнаружения – 10^{-7}% по массе).

В основе фазового К. а. лежат процессы выделения отдельных фаз из сплава или руды и установление их состава хим. или физ.-хим. методами. Наиб. значение имеет *рентгеновский фазовый анализ* и *термогравиметрия* (особенно при анализе минералов). К. а. и полуколич. анализ фаз в гетерофазной системе возможно также осуществить на шлифе образца посредством электронного микрозонда.

Для анализа нуклидов используют *активационный анализ*.

В совр. неорг. К. а. ведущая роль принадлежит физ. методам, к-рые позволяют решать задачи идентификации и установления строения хим. соед., определения их локализации в объекте, установления типа хим. связи между атомами и группами атомов; в орг. К. а. хим. и физ. методы используются комплексно.

Лит Губен Вейль, Методы органической химии, т 2 Методы анализа, 2 изд, М, 1967, Мурашова В И, Тананаева А Н, Ховякова Р Ф, Качественный химический дробный анализ, М, 1976, Ляликов Ю С, Клячко Ю А, Теоретические основы современного качественного анализа, М, 1978, Гельман Н Э, Кипаренко Л М, Автоматический элементный анализ органических соединений, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1980, т 25, № 6, с 641-51, Идентификация органических соединений, пер с англ, М, 1983, с 100-15 Иоффе Б В, Костиков Р Р, Разин В В, Физические методы определения строения органических соединений, М, 1984, Мазор Л, Методы органического анализа, пер с англ, М, 1986

Ю А Клячко

КВАДРУПО́ЛЬНЫЙ МОМЕ́НТ электрический, тензор $\boldsymbol{Q}$, характеризующий электростатич. потенциал $\varphi(\boldsymbol{R})$ системы зарядов (атома, молекулы, кристалла) на большом расстоянии R от нее (по сравнению с размерами системы). Простейшая модель системы с К. м. квадруполь, представляет собой два диполя с равными по величине, но противоположно направленными дипольными моментами. Если система зарядов электрически нейтральна и ее *дипольный момент* равен нулю, К. м. не зависит от выбора начала системы координат, в к-рой рассматриваются заряды.

К. м $\boldsymbol{Q}$ появляется в третьем члене разложения $\varphi(\boldsymbol{R})$ в ряд по обратным степеням расстояния от начала системы координат, связанной с системой зарядов, до точки, определяемой концом вектора $\boldsymbol{R}$. Это разложение для системы частиц с зарядами q_i и радиусами-векторами $\boldsymbol{r}_i$ (i номер частицы) имеет вид:

$$\varphi(\boldsymbol{R}) = q/R + \boldsymbol{\mu R}/R^3 + \boldsymbol{RQR}/R^5 + \ldots,$$

где $q = \sum_i q_i$ – полный заряд системы, $\boldsymbol{\mu} = \sum_i q_i \boldsymbol{r}_i$ - дипольный

момент системы, Q - К. м., компоненты к-рого $Q_{\alpha\beta}$ равны:

$$Q_{\alpha\beta} = {}^1/_2 \sum_i q_i (3x_{\alpha i} x_{\beta i} - \delta_{\alpha\beta} r_i^2),$$

$x_{\alpha i}$ и $x_{\beta i}$ - декартовы координаты вектора r_i, т.е. $x_{1i} = x_i$, $x_{2i} = y_i$, $x_{3i} = z_i$; $\delta_{\alpha\beta}$ принимает значение 1 при $\alpha = \beta$ и 0 при $\alpha \neq \beta$ ($\alpha,\beta = 1,2,3$).

Для системы с непрерывным распределением заряда с плотностью $\rho(r)$ заряд $q = \int \rho(r) dv$ (dv элемент объема), дипольный момент $\mu = \int \rho(r) r dv$, компоненты тензора К. м. равны:

$$Q_{\alpha\beta} = {}^1/_2 \int \rho(r) (3x_\alpha x_\beta - \delta_{\alpha\beta} r_i^2) dv$$

Размерность К. м. в СИ - Кл·м^2 Для молекул часто используют в качестве единиц К. м. величину 10^{-26} единиц заряда СГС·см^2 $\approx 3{,}3 \cdot 10^{-40}$ Кл·м^2. для К. м. ядер - величину 10^{-34} единиц заряда СГС·см^2. Часто К. м. ядер выражают в единицах абс. заряда электрона e: $Q/e = 10^{-24}$ см^2, что соответствует $\approx 4{,}803 \cdot 10^{-34}$ единиц заряда СГС·см^2.

К. м. для сферически симметричного распределения заряда (а также для распределений кубич. и тетраэдрич. симметрии) равен нулю, тогда как для систем с более низкой симметрией распределения заряда К. м., как правило, отличен от нуля. Поэтому К. м. есть характеристика распределения заряда в системах заряженных частиц. При этом всегда $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$, а система координат м. б. выбрана так, что $Q_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$.

Во внеш. электрич. поле напряженности $E(E_x, E_y, E_z)$ энергия E электрически нейтральной системы зарядов при $\mu = 0$ равна:

$$E = - {}^1/_3 \sum_{\alpha,\beta} Q_{\alpha\beta} (\partial E_\beta / \partial x_\alpha),$$

причем производные $\partial E_\beta / \partial x_\alpha$ предполагаются постоянными в области распределения зарядов.

В химии рассматривают квадрупольное взаимод. атомов, молекул на сравнительно больших расстояниях. Энергия такого взаимод. для частиц, не обладающих дипольным моментом, убывает с увеличением расстояния R пропорционально $1/R^5$ (см. *Поляризуемость*). К. м. молекул м. б. определены экспериментально (напр., по компонентам мол. g-фактора, по главным моментам инерции и анизотропии магн. восприимчивости, по величинам двойного лучепреломления при наличии градиента электрич. поля), а также м. б. рассчитаны методами квантовой механики. Так, для молекулы фторацетилена FC≡CH $Q_{zz} = 3{,}96$, $Q_{xx} = Q_{yy} = -1{,}98 \cdot 10^{-26}$ единиц заряда СГС·см^2 (ось z совпадает с осью молекулы), для молекулы CO $Q_{zz} = -4{,}3$, $Q_{xx} = Q_{yy} = 2{,}15 \cdot 10^{-26}$ (в тех же единицах).

К. м. обладают мн. атомные ядра. Если ядро с равномерно распределенным зарядом вытянуто вдоль нек-рой оси z, $Q > 0$; если ядро сплюснуто, то $Q < 0$. К. м. ядер изменяются в широких пределах, напр. в единицах 10^{-24} см^2 для ядер ^{17}O $Q = -0{,}021$, ^{35}Cl $Q = -0{,}0789$, ^{27}Al $Q = 0{,}149$. Как правило, большие К. м. ядер положительны, т.е. распределение заряда в них соответствует вытянутому эллипсоиду вращения.

Взаимодействие К. м. ядра с электрич. полем кристалла или молекулы приводит к появлению различных по энергии состояний ядра, соответствующих разл. ориентации ядерного спина относительно осей симметрии кристалла или молекулы. Число разрешенных ядерных ориентаций определяется ядерным магн. моментом, связанным со спином ядра, и равно $2I + 1$, где I - спиновое квантовое число ядра (см. *Ядро атомное*). Низший по энергии уровень отвечает такой ориентации ядра, при к-рой положит. заряд на сплюснутом или вытянутом ядре располагается ближе всего к наиб. плотности отрицат. заряда в электронном окружении этого ядра. Резонансное поглощение энергии электромагн. поля, обусловленное квантовыми переходами между уровнями энергии, связанными с ядерными ориентациями, наз. *ядерным квадрупольным резонансом*.

Лит Гречишкин В С, Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах, М, 1973, Флайгер У, Строение и динамика молекул пер с англ, т 1 2, М, 1982 См также лит при ст *Ядерный квадрупольный резонанс* *И Ф Стопанов*

КВАЗИКРИСТА́ЛЛ (от лат. quasi нечто вроде, как будто и кристалл), особый тип упаковки атомов в твердом в-ве, характеризующийся икосаэдрической (т.е. с осями 5-го порядка) симметрией, дальним ориентационным порядком и отсутствием трансляционной симметрии, присущей обычному *кристаллическому состоянию*. Квазикристаллич. упаковка атомов была открыта в быстро охлажденном металлическом сплаве Al_6Mn (1984) и затем обнаружена в системах Al - Fe, Ni - Ti и др. Обычные кристаллы обладают трехмерной периодичностью в расположении атомов, исключающей возможность существования осей симметрии 5-го порядка. В аморфном (стеклообразном) состоянии возможны локальные группировки атомов с икосаэдрич. симметрией, но во всем объеме аморфного тела нет дальнего порядка в расположении атомов - ни трансляционного, ни ориентационного. К. может рассматриваться как промежут. тип упорядоченности атомов между истинно кристаллическим и стеклообразным.

Двухмерной моделью К. являются упаковки («паркеты») ромбов с углом при вершине $360°/5 = 72°$ с осями симметрии 5-го порядка: при этом промежутки заполняются другими ромбами с углом при вершине $360°/10 = 36°$ (узор Пенроза, рис. 1); совокупности этих ромбов дают равновеликие десятиугольники. Угловая ориентация всех элементов паркета повторяется на всей плоскости - это и есть дальний ориентационный порядок, но истинного трансляционного дальнего порядка нет (хотя есть приблизительная периодичность вдоль нек-рых направлений).

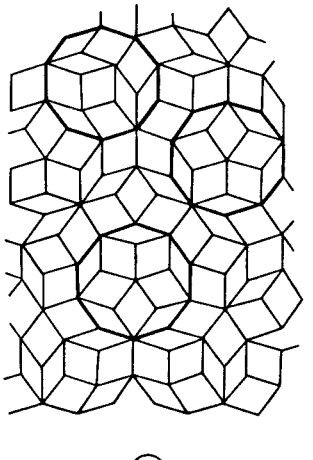
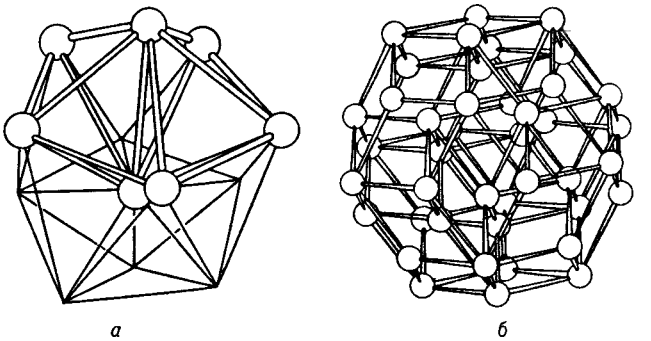


Рис. 1. Двухмерная модель квазикристалла (выделены десятиугольники)



а *б*

Рис 2 Элементы структуры квазикристалла из пяти тетраэдров фрагмент икосаэдра (*а*), 32-вершинник триаконтаэдр (*б*)

Упаковка атомов в трехмерном пространстве К. может быть описана на основе многогранников, содержащих оси 5-го порядка, или фрагментов таких многогранников. На рис. 2,*а* показан характерный для К. фрагмент икосаэдра (12-вершинника-двадцатигранника с точечной симметрией $53m$), состоящий из 5 тетраэдров. Чтобы 6 вершинных

атомов и центральный атом образовали плотную упаковку, радиус центрального атома должен быть несколько меньше, чем у вторичного атома: иапр, в Al_6Mn атомный радиус Mn – 0,130 нм, Al – 0,143 нм. Фрагментами атомной структуры К. могут быть также трехмерные аналоги узоров Пенроза – острый и тупой ромбоэдры с углами при вершинах 63,43° и 116,57°, из к-рых можно сложить полиэдр – триаконтаэдр с симметрией $53m$, имеющий 32 вершины (рис. 2,*б*). В упаковке атомов в К. могут наблюдаться нарушения, аналогичные дислокациям (см. *Дефекты*).

К. типа Al_6Mn можно рассматривать как метастабильные фазы. Однако существует структура К. типа сплава Al–Li–Cu–Mn, получаемая при медленном охлаждении расплава, к-рая является, по-видимому, равновесной. В настоящее время развиваются физ. теории квазикристаллич. состояния.

Лит.: Маккей А. Л., «Кристаллография», 1981, т. 26, в. 5, с. 910–19, Нельсон Д. Р., «В мире науки», 1986, № 10, 19–28, Levine D., Steinhardt P. J., «Rhys. Rev.» ser B., 1986, v. 34, № 2, p. 596–616. *Б. К. Вайнштейн*

КВАЗИРАЦЕМА́ТЫ, см. *Рацематы*.

КВАЗИСТАЦИОНА́РНОСТИ ПРИБЛИЖЕ́НИЕ (метод квазистационарных концентраций) в хим. кинетике, прием, упрощающий определение скорости сложной хим. р-ции. При стационарной хим. р-ции в каждом элементе реакц. пространства концентрации реагентов, продуктов и промежут. в-в, а также т-ра и, если р-ция каталитическая, активность катализатора не изменяются со временем. Очевидно, что строго стационарное протекание р-ции возможно только в *открытой системе*; в закрытой системе всегда происходит постепенное изменение концентрации реагентов в результате хим. превращ., поэтому скорость р-ции и концентрации промежут. в-в также изменяются. Если в ходе р-ции концентрации промежут. в-в хотя и не равны тем, к-рые были бы при стационарном течении р-ции, но отличаются от них настолько мало, что скорость р-ции в каждом элементе реакц. пространства и в каждый момент времени практически равна скорости стационарной р-ции при данных концентрациях реагентов и продуктов, то говорят, что р-ция квазистационарна. Квазистационарная р-ция возможна не только в открытой, но и в закрытой системе.

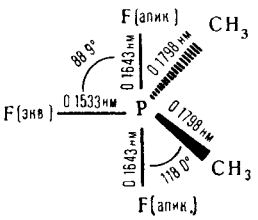
Кинетику квазистационарной р-ции с достаточным приближением рассматривают так, как если бы р-ция была строго стационарной. Этот прием, наз. методом Боденштейна, значительно облегчает вывод кинетич. ур-ний, связывающих скорости р-ции по отдельным в-вам с концентрациями в-в. Система дифференц. ур-ний, получаемых в результате применения закона действующих масс к элементарным стадиям, сводится к системе алгебраич. ур-ний, поскольку все производные концентраций промежут. в-в по времени полагают равными нулю. Согласно условию Христиансена, метод Боденштейна применим, если времена жизни промежут. в-в малы по сравнению с временем, за к-рое состав реагирующей системы существенно изменяется. Кроме того, разумеется, необходимо, чтобы механизм р-ции допускал ее стационарное протекание, т. е. чтобы упомянутая система алгебраич. ур-ний имела решение (или конечное число решений).

В случае нестационарных р-ций, напр. цепных реакций с разветвляющимися цепями, используют метод Семенова: приравнивают к нулю производные по времени концентраций всех промежут. в-в, кроме одного, обладающего наиб. временем жизни.

К. п. можно считать применимым, если за время порядка времени релаксации скорости р-ции состав реагирующей системы мало изменяется (время релаксации скорости р-ции определяется как время, за к-рое при постоянных концентрациях всех в-в отклонение скорости р-ции от значения, соответствующего стационарному протеканию, уменьшается в e раз). Для оценки верх. границы времени релаксации каталитич. р-ций в простых случаях может служить время оборота катализатора (см. *Каталитических реакций кинетика*). Точное определение необходимых и достаточных условий применимости К. п. – сложная математич. задача.

М. И. Тёмкин.

КВАЗИФОСФО́НИЕВЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, соединения общей ф-лы R_nPHal_{5-n}, где R = Alk, Ar, OAlk, SAlk, NHAlk, H, n = 1–4. Атом фосфора в К. с. может иметь тетраэдрич. конфигурацию (напр., в $[RP(OR)_3]^+Hal^-$) или октаэдрическую (напр., в $[RPF_5]^-[RPF_3]^+$). По мере увеличения суммы электроотрицательностей заместителей у атома P возрастает вероятность существования К. с., у к-рых все связи ковалентные. Молекулы последних имеют обычно форму искаженной тригональной бипирамиды, в к-рой более электроотрицат. заместители занимают, как правило, апикальные положения, см., напр., ф-лу:



Большинство К. с. со связью P—F – жидкости, хлориды и др. галогенопроизводные – обычно кристаллы (см. табл.). К. с. раств. в галогензамещенных предельных и ароматич. углеводородах. Как правило, реагируют с водой и др. соед., содержащими реакционноспособные функц. группы.

Реакц. способность К с. возрастает с увеличением числа атомов Hal у атома фосфора. Для К. с. характерны р-ции замещения Hal (ур-ния 1,2), комплексообразования (3), диспропорционирования (4), восстановления (5) и образования илидов фосфора (6), напр.:

$$Ar_2PHal_3 + ROH \rightarrow Ar_2P(O)Hal + RHal + HHal \quad (1)$$

$$RPF_4 + R'SH \rightarrow RPF_3(SR') \quad (2)$$

$$RPF_4 + CsF \rightarrow Cs^+[RPF_5]^- \quad (3)$$

$$2(CF_3)_2PF_3 \rightarrow CF_3PF_4 + (CF_3)_3PF_2 \quad (4)$$

$$R_3PCl_2 + H_2 \xrightarrow{160^\circ C} P_3P + 2HCl \quad (5)$$

$$(CH_3)_4PHal + NaNH_2 \rightarrow (CH_3)_3P{=}CH_2 \quad (6)$$

Методы получения К. с.: взаимод. производных трехвалентного P с электроф. реагентами, напр. $RPHal_2 + R'Hal \rightarrow RR'PHal_3^+$; р-ции производных четырехкоординационного P с галогенирующими агентами, напр. $R_3P{=}S + SbF_3 \rightarrow R_3PF_2$; замещение в пентагалогенидах и пентаорганофосфоранах, напр., $PCl_5 + 3C_6H_5OH \rightarrow (C_6H_5O)_3PCl_2$.

СВОЙСТВА КВАЗИФОСФОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., С/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Хим. сдвиги в спектре ЯМР (относительно 85%-ной H_3PO_4)	Константа спин-спинового взаимод.*, Гц
Трифторметилтетрафторфосфоран CF_3PF_4		– 35/760	—	–	– 66	1108 (PF)
Метилтрифторгидридофосфоран CH_3PHF_3		34–36 /760	1,284	–	– 10	800 (PF_a) 970 (PF_e)
Диэтиламинофенилдибромфторфосфоран $C_6H_5P(F)Br_2N(C_2H_5)_2$	–	–	1,540	1,565	57	1200 (PF)
Дитрифторметилтрихлорфосфоран $(CF_3)_2PCl_3$	–	43–44/60	1,778	1,388	– 22	195 (PCF)
Диэтилметилдифторфосфоран $CH_3PF_2(C_2H_5)_2$		74–76/5	1 900	1,505	15	960 (PF)
Трифеноксидихлорфосфоран $(C_6H_5O)_3PCl_2$	76–78		-	—	– 23	-
(Перфтор-1-циклобутенил)-триэтоксифторфосфоран $\overline{CF_2CF_2CF{=}C}PF(OC_2H_5)_3$	8	60–62 /0,03	1,3293	1,405	– 1 5	1017 (PF)
Бромметилтрифеноксифосфоран $(C_6H_5O)_3P(CH_3)Br$	234–235				22	-

* В скобках атомы, между к-рыми осуществляется взаимод., индексы «а» и «э» обозначают соотв. апикальный и экваториальный атом.

К с используют для получения алкилгалогенидов, алкенов сложного строения (см *Виттига реакция*), инсектицидов и фунгицидов, а также как огнестойкие и антистатич пропитки тканей и бумаги, ингибиторы коррозии

Лит Пурдела Д Вылчану Р Химия органических соединений фосфора пер с рум М 1972 с 265 304 Корбридж Д Фосфор Основы химии биохимии, технологии пер с англ М 1982 с 215 40 *Г И Дрозд*

КВА́НТОВАЯ МЕХАНИКА, изучает состояния микрочастиц и их систем (элементарных частиц, атомных ядер, атомов, молекул, кристаллов), изменение этих состояний во времени, а также связь величин, характеризующих состояния микрочастиц, с эксперим макроскопич величинами К м исследует уровни энергии, пространственные и импульсные характеристики систем частиц, эволюцию этих систем во времени, вероятности переходов между состояниями под влиянием взаимод между системами и внеш воздействий В нерелятивистской К м для средних скоростей v всех частиц системы предполагается выполненным условие $(v/c)^2 \ll 1$, где c – скорость света Результаты нерелятивистской К м переходят в таковые классич механики, когда выполняется принцип соответствия, т е когда произведение импульса каждой из взаимодействующих частиц на размер области, в к-рой это взаимод существенно меняется, велико по сравнению с постоянной Планка $\hbar = 1{,}0546\ 10^{-34}$ Дж с

К м была сформулирована для объяснения явлений, к-рые не могли быть объяснены в рамках классич механики и электродинамики Трудами М Планка (1900), А Эйнштейна (1905, 1916) и Н Бора (1912) было показано, что атомы имеют стационарные состояния, переходы между к-рыми происходят при излучении или поглощении кванта света, имеющего энергию $E = \hbar\omega$ и импульс $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$ где ω и $\boldsymbol{k}$ – круговая частота и волновой вектор световой волны соответственно Проблема объяснения этих св-в атомов была решена почти одновременно с неск сторон Л де Бройль (1924) предложил распространить волновые представления, привычные для описания электромагн поля, на атомные частицы, сопоставляя своб движению частицы с энергией E и импульсом $\boldsymbol{p}$ волну

$$\Psi(\boldsymbol{r}, t) = C \exp\, \imath(\boldsymbol{pr} - Et)/\hbar,$$

распространяющуюся в пространстве и времени t ($\boldsymbol{r}$ – радиус-вектор частицы, $\imath$ – мнимая единица, C – постоянный множитель) Тем самым он предсказал дифракцию таких частиц при рассеянии на кристаллах В Гейзенберг (1925) нашел матричное представление для динамич переменных классич механики, позволившее объяснить структуру уровней энергии нек-рых систем Так возникла матричная механика Э Шредингер (1926) предложил дифференц ур-ние, решениями к рого при заданных граничных условиях являются собств ф-ции Ψ, названные волновыми ф-циями, и собств значения, указывающие уровни энергии системы Так возникла волновая механика Анализ показал, что подходы В Гейзенберга и Э Шрёдингера эквивалентны, поэтому термины «матричная механика», «волновая механика» и наиб употребительный сейчас «К м» являются синонимами С вычислит точки зрения, как правило, наиб. удобным оказывается метод решения ур-ния Шредингера

Осн. постулаты К.м. При рассмотрении задач о состояниях частиц и их систем осн положения К м обычно формулируют в след виде

1 Состояние системы из N микрочастиц полностью определяется волновой ф-цией $\Psi(\boldsymbol{r}_1, \ , \boldsymbol{r}_N, t)$, где $\boldsymbol{r}_1, \ , \boldsymbol{r}_N$ – радиусы-векторы частиц Если $d\tau = \prod_i d\boldsymbol{r}_i$ – элемент объема в конфигурац пространстве переменных N частиц, то величина $|\Psi(\boldsymbol{r}_1, \ , \boldsymbol{r}_N, t)|^2 d\tau$ пропорциональна вероятности найти в момент времени t первую частицу вблизи точки с радиусом-вектором $\boldsymbol{r}_1$ в объеме $d\boldsymbol{r}_1$ (т е в параллелепипеде со сторонами dx_1, dy_1 и dz_1 одной из вершин к-рого служит точка $\boldsymbol{r}_1$), вторую частицу – вблизи точки $\boldsymbol{r}_2$ в объеме $d\boldsymbol{r}_2$ и т д (М Борн, 1926)

2 Каждой наблюдаемой физ величине A (координате, импульсу, энергии и т п) сопоставляется линейный оператор $\hat{A}$ Для системы, находящейся в состоянии с волновой ф цией Ψ, при измерении величины A м б получены лишь те значения a_i, к-рые являются собств значениями оператора $\hat{A}$, т е удовлетворяют равенству $\hat{A}\varphi_i = a_i\varphi_i$, где φ_i нек-рая ф-ция от тех же переменных, что и волновая ф-ция системы Вероятность найти значение a_i определяется квадратом модуля интеграла $c_i = \int \varphi_i^* \Psi\, d\tau$, а среднее значение a – интегралом $a = \int \Psi^* \hat{A} \Psi\, d\tau$, где φ_i^* и Ψ^* – ф-ции, комплексно сопряженные φ_i и Ψ Поскольку величины a_i и их среднее вещественны, на операторы $\hat{A}$ накладывается дополнит ограничение они должны быть эрмитовыми Это означает, что для любых ф-ций φ и ψ должно выполняться соотношение

$$\int \psi^* \hat{A} \varphi\, d\tau = \int (\hat{A}\psi)^* \varphi\, d\tau$$

3 Операторы $\hat{A}$, отвечающие наблюдаемым физ величинам, к-рые определены в классич механике (энергия, импульс и т п), получаются, если в соотношениях, установленных для этих величин классич физикой, заменить координаты частиц операцией умножения на эти координаты, а импульсы – операцией дифференцирования (с точностью до множителя) по соответствующей переменной (т наз сопряженной координате) Напр, вместо координаты x употребляют оператор $\hat{x}$ $\hat{x}\varphi = x\varphi$, вместо компоненты импульса $\boldsymbol{p}_x$ – оператор $\hat{\boldsymbol{p}}_x$ $\hat{\boldsymbol{p}}_x \Psi = -\imath\hbar \dfrac{\partial}{\partial x} \Psi$ Полученный при такой замене оператор соответствующей физ величины должен быть записан так, чтобы он был эрмитовым Так, операторы проекций момента кол-ва движения частицы записываются след образом $\hat{L}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y$, $\hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$ и $\hat{L}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z$ Собств значения оператора $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$, равные $\hbar l(l+1)$, определяются неотрицат целыми числами l, а собств значения оператора проекции момента на к-л фиксированное направление, напр ось z, – числами $-l, -l+1, \ , +l$

4 Волновые ф-ции Ψ, описывающие состояния системы, являются решениями ур-ния Шредингера, или волнового ур-ния

$$\imath\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}\Psi,$$

где $\hat{H}$ – оператор полной энергии системы, наз оператором Гамильтона или гамильтонианом, он получается из классич ф-ции Гамильтона по правилам, указанным в п 3

5 У каждой элементарной частицы м б собств момент кол-ва движения, не связанный с перемещением ее как целого Этот момент наз спином или собств моментом кол-ва движения Спин измеряется в единицах постоянной Планка и равен $s\hbar$, где s – характерное для каждого вида частиц целое или полуцелое неотрицат число, наз спиновым квантовым числом или просто *спином* Проекция спина на любое фиксир направление в пространстве может принимать значения (в единицах $\hbar$) $-s, -s+1, \ , +s$ Напр, спин электрона, протона и нейтрона равен $^1/_2$, спин π-мезона – 0, спин ядра атома дейтерия – 1

Т обр, частица или система из неск частиц может находиться в разл квантовых состояниях, каждому из к рых отвечает свое значение спина и его проекции Это обстоятельство обычно отражается в том, что для каждой частицы вводится помимо трех пространств переменных дополнит четвертая переменная σ, от к-рой зависят и спиновые операторы Волновая ф-ция системы с учетом спина м б записана в виде

$$\Psi(\boldsymbol{r}_1\ \sigma_1, \boldsymbol{r}_2, \sigma_2, \ , \boldsymbol{r}_N, \sigma_N, t) \equiv \Psi(1,2, \ , N, t)$$

Системы тождеств частиц (одной и той же массы, заряда и т д) с целочисленным спином подчиняются статистике Бозе – Эйнштейна, системы частиц с полуцелым спином – статистике Ферми – Дирака (см *Статистическая термодинамика*) В свою очередь, симметрия волновой ф-ции системы тождеств частиц полностью определяется типом статистики, к-рой подчиняются частицы для частиц с целым спином волновая ф-ция симметрична, т е не меняется при перестановке индексов двух тождеств. частиц; для частиц с

полуцелым спином волновая ф-ция антисимметрична, т. е. меняет знак при любой такой перестановке (В. Паули, 1940). Перестановка индексов частиц означает переход к описанию того же состояния системы при др. порядке нумерации частиц.

Состояния квантовой системы, описываемые волновыми ф-циями, наз. чистыми состояниями. Для них имеется максимально полная информация о квантовой системе. Однако в К. м. возможно описание и таких состояний, с к-рыми нельзя сопоставить определенную волновую ф-цию, а можно только указать набор вероятностей $|c_i|^2$ появления при измерении к.-л. физ. величины A состояний, в к-рых эта величина принимает определенные значения. Для таких состояний нельзя построить волновую ф-цию в виде линейной комбинации волновых ф-ций φ_i чистых состояний с коэффициентами c_i, поскольку известны лишь квадраты модуля этих коэффициентов, но неизвестны их фазы. Такие состояния наз. смешанными. Они м. б. охарактеризованы нек-рой операторной ф-цией, наз. матрицей плотности и позволяющей вычислять средние значения и вероятности разл. значений физ. величин в таком состоянии. Матрица плотности ρ зависит от тех переменных, к-рые определяют квантовую систему, и от времени; она удовлетворяет квантовому ур-нию Лиувилля: $i\hbar\,(\partial\rho/\partial t) = \hat{H}\rho - \rho\hat{H}$.

Ур-ние Шрёдингера и мат. аппарат К. м. Ур-ние Шрёдингера является линейным дифференциальным и – что очень важно – однородным ур-нием. Это означает, что если Ψ_1 и Ψ_2 – к.-л. два решения этого ур-ния, то и любая их линейная комбинация $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$ с постоянными коэф. c_1 и c_2 будет также решением ур-ния Шрёдингера (т. наз. принцип суперпозиции). Если гамильтониан $\hat{H}$ не зависит в явном виде от времени (напр., для своб. молекулы или для молекулы, находящейся во внеш. стационарном поле), ур-ние Шрёдингера допускает разделение пространственных переменных, определяющих положения частиц, и времени. Волновая ф-ция состояния с энергией E_k (энергетич. уровень системы) принимает вид:

$$\Psi_k = \Phi_k(\boldsymbol{r}_1, \sigma_1; \ldots; \boldsymbol{r}_N, \sigma_N)\exp\left(-i\frac{E_k}{\hbar}t\right),$$

где ф-ция Φ_k удовлетворяет ур-нию $\hat{H}\Phi_k = E_k\Phi_k$, к-рое наз. стационарным ур-нием Шрёдингера. Вероятностная интерпретация квадрата модуля волновой ф-ции, сформулированная в п. 1 осн. постулатов К. м. для состояний системы с дискретным спектром уровней энергии, требует выполнения условия нормировки $\int\limits_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d\tau = 1$. Нормировка волновой ф-ции на единицу возможна, если соответствующий интеграл по всему конфигурац. пространству сходится, что имеет место всегда, когда модуль волновой ф-ции достаточно быстро убывает вне нек-рой конечной области (финитное движение). В этом случае энергетич. спектр, т. е. множество уровней энергии, оказывается дискретным, а волновые ф-ции, принадлежащие разл. уровням энергии (в общем случае разл. собств. значениям эрмитова оператора), оказываются ортогональными: $\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}$, где $\delta_{mn} = 1$ при $m = n$ и $\delta_{mn} = 0$ при $m \neq n$. В противном случае, когда частицы уходят на сколь угодно большое расстояние, напр., от места их столкновения (инфинитное движение), спектр собств. значений непрерывен, а нормировка и ортогональность волновых ф-ций таких состояний формулируется с помощью δ-ф-ции. Напр., для состояний частицы с определенными импульсами $\boldsymbol{p}'$ и $\boldsymbol{p}$

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \Psi_{\boldsymbol{p}'}^* \Psi_{\boldsymbol{p}} d\tau = \delta(\boldsymbol{p}' - \boldsymbol{p}).$$

Волновая ф-ция, описывающая к.-л. состояние системы, определяется неоднозначно, но все такие описания эквивалентны, т. е. приводят к одинаковым наблюдаемым следствиям. Так, любую волновую ф-цию можно умножить на произвольный фазовый множитель $\exp(i\alpha)$, где α – действительная постоянная, не меняя средних значений любых операторов. Далее, любые преобразования систем отсчета, оставляющие инвариантным ур-ние Шрёдингера, преобразуют волновую ф-цию, но все получаемые при этом ее представления будут эквивалентными. И, наконец, волновая ф-ция м. б. задана в разл. формах при разл. представлениях пространства, на к-ром определяются волновые ф-ции; так, волновая ф-ция, заданная как ф-ция пространств. координат, т. е. в конфигурац. (или координатном) представлении, м. б. разложена в интеграл Фурье, так что коэффициенты этого разложения (т. е. ее фурье-образ) будут представлять волновую ф-цию того же состояния в импульсном представлении.

Мат. аппарат К. м. определяется прежде всего тем, что наблюдаемые физ. величины представляются эрмитовыми операторами. Разл. соотношения между наблюдаемыми величинами должны сказываться на тех мат. соотношениях, к-рым подчиняются операторы. Если, напр., для рассматриваемого состояния системы волновая ф-ция является собст. ф-цией оператора $\hat{A}$ нек-рой наблюдаемой величины A с собств. значением a, то в этом состоянии измерение величины A будет приводить к одному и тому же значению a. Измерение др. физ. величин $F^{(k)}$ будет также приводить к определенным значениям $f^{(k)}$ только в том случае, если эти величины имеют в рассматриваемом состоянии определенные значения. Это возможно, если отвечающие этим величинам операторы $\hat{F}^{(k)}$ коммутируют с оператором $\hat{A}$, т. е. если выполняется соотношение: $\hat{F}^{(k)}\hat{A} - \hat{A}\hat{F}^{(k)} = 0$. Если же нек-рый оператор $\hat{B}$ не коммутирует с A, так что $\hat{B}\hat{A} - \hat{A}\hat{B} \neq 0$, то не может существовать состояний системы, для к-рых A и B имеют одновременно определенные значения. В частности, не существует состояний, в к-рых координата и импульс частицы имели бы определенные значения, т. к. имеют место соотношения: $\hat{x}_j\hat{p}_k - \hat{p}_k\hat{x}_j = i\hbar\delta_{jk}$, где индексы j и k принимают значения 1, 2, 3 и относятся к нумерации переменных: $x_1 \equiv x$, $x_2 \equiv y$ и $x_3 \equiv z$. Из приведенных коммутационных соотношений для координат и импульсов следует, что в любом состоянии произведение среднеквадратичных разбросов координат $\Delta\boldsymbol{r}^2$ и импульсов $\Delta\boldsymbol{p}^2$ для каждой из частиц удовлетворяет соотношению: $\sqrt{\overline{\Delta\boldsymbol{r}^2}\cdot\overline{\Delta\boldsymbol{p}^2}} \geqslant (\pi\hbar)^3$. Это неравенство наз. соотношением неопределенностей для координат и импульсов. Следует подчеркнуть, что в К. м. подобного типа соотношение справедливо также для энергии системы и времени: $\Delta E\cdot\Delta t \geqslant \hbar$, где ΔE – разброс в измеряемых значениях энергии, обусловленный взаимод. между измерит. прибором и исследуемой системой, Δt – длительность процесса измерения. Это же соотношение может иметь и др. смысл: в качестве ΔE может выступать неопределенность значения энергии нестационарного состояния замкнутой системы, тогда Δt будет тем характерным для данного состояния временем, за к-рое существенно меняются средние значения физ. величин. Соотношения неопределенностей для координат и импульсов, для энергии и времени имеют важное значение для понимания осн. положений К. м. и их интерпретации. Поэтому эти соотношения часто наз. принципом неопределенности.

Совокупность волновых ф-ций в заданном представлении (конфигурационном или импульсном), описывающих стационарные квантовые состояния системы из N частиц, наз. полной, если любая др. волновая ф-ция этой системы м. б. представлена в виде линейной комбинации или ряда, состоящего из таких ф-ций. Волновые ф-ции полной системы являются совместными собств. ф-циями $3N$ (без учета спина) или $4N$ (при учете спина) эрмитовых операторов, к-рые коммутируют между собой. Один из этих операторов – гамильтониан. Если одному и тому же уровню энергии системы отвечает неск. состояний, различающихся собств. значениями др. операторов, то такие уровни наз. вырожденными (см. *Вырождение энергетических уровней*).

Собств. значения ряда операторов либо пропорциональны целым числам, либо выражаются через целые числа. Такие числа наз. квантовыми числами; они часто служат для идентификации состояний квантовомеханич. системы. В ряде случаев набор квантовых чисел позволяет полностью задать состояние системы. Напр., для указания состояния

атома водорода достаточно четырех квантовых чисел: главное квантовое число $n = 1,2,\ldots$ определяет спектр возможных энергий $E_n = -R/n^2$, где R – постоянная Ридберга, равная 13,6 эВ (109737 $см^{-1}$); азимутальное (или орбитальное) квантовое число $l = 0,1,\ldots, n-1$ (при заданном n) определяет квадрат орбитального (углового) момента $\hbar^2 l(l+1)$; магн. квантовое число $m = -l, -l(-)+1, \ldots, l$ определяет проекцию $\hbar m$ орбитального момента на заданную ось; спиновое квантовое число s ($= {}^1/_2$ или $-{}^1/_2$) определяет проекцию спина ($\hbar/2$ или $-\hbar/2$) на ту же ось. При описании молекул также используются квантовые числа, задающие, напр., состояния отдельных электронов (см. *Орбиталь*), возможные значения спина, орбитального и полного моментов, а также колебат. квантовые числа, характеризующие колебат. составляющую полной энергии, и вращат. квантовые числа, характеризующие вращат. составляющую полной энергии молекулы

Точное решение ур-ния Шрёдингера удается найти лишь в редких случаях. Поэтому важное значение имеют разл. приближенные методы. Если при рассматриваемом движении импульсы частиц достаточно велики, а потенц. энергия их взаимод. изменяется медленно, то применимо квазиклассич. приближение. Оно позволяет, напр., рассчитывать вероятность прохождения частиц и квантовых систем через области пространства, к-рые недоступны для них согласно классич. механике вследствие недостатка энергии (см. *Туннельный эффект*). Иногда приближенные волновые ф-ции к-л. состояния м. б. найдены в виде суперпозиции волновых ф-ций близкой, но более простой системы с коэффициентами, подбираемыми из условия минимума энергии системы (см. *Вариационный метод*). Если взаимод. в системе частиц записывается в виде суммы неск. частей, с одной из к-рых точное решение ур-ния Шрёдингера возможно, а остальные могут рассматриваться как малые возмущения первой, применяют *возмущений теорию*. Специфич. задачей К. м. является рассмотрение нестационарных волновых ф-ций, соответствующих переходам системы частиц из одного стационарного состояния в другое под влиянием нек-рого возмущения, зависящего от времени.

Релятивистская К. м. рассматривает квантовые законы движения микрочастиц, удовлетворяющие требованиям теории относительности. Осн. ур-ния релятивистской К. м. строго сформулированы только для одной частицы, напр. ур-ние Дирака для электрона либо любой др. микрочастицы со спином ${}^1/_2$, ур-ние Клейна – Гордона – Фока для частицы со спином 0. Релятивистские эффекты велики при энергиях частицы, сравнимых с ее энергией покоя, когда становится необходимым рассматривать частицу, создаваемое ею поле и внеш. поле как единое целое (квантовое поле), в к-ром могут возникать (рождаться) и исчезать (уничтожаться) др. частицы. Последоват. описание таких систем возможно только в рамках квантовой теории поля. Тем не менее в большинстве атомных и мол. задач достаточно ограничиться приближенным учетом требований теории относительности, что позволяет для их решения либо построить систему одноэлектронных ур-ний типа ур-ния Дирака, либо перейти к феноменологич. обобщению одноэлектронного релятивистского подхода на многоэлектронные системы. В таких обобщениях к обычному (нерелятивистскому) гамильтониану добавляются поправочные члены, учитывающие, напр., *спин-орбитальное взаимодействие*, зависимость массы электрона от его скорости (масс-поляризац. поправка), зависимость кулоновского закона взаимод. от скоростей заряженных частиц (дарвиновский член), электрон-ядерное контактное сверхтонкое взаимодействие и др.

Роль К. м. в химии. Большинство совр. теоретич. представлений о строении в-ва, переходов между разл. состояниями молекул и элементарных актах хим. р-ций основаны на квантовомех. понятиях. Совместно с квантовой или классич. статистикой К. м. позволяет развить представления и аппарат статистич. термодинамики и хим. кинетики. На основе представлений и с помощью методов К. м. разработан важный раздел теоретич. химии *квантовая химия*, тесно связанная с классич. теорией хим строения и экспериментально установленными закономерностями в хим. св-вах соединений. К. м. служит основой теоретич. интерпретации атомных спектров и молекулярных спектров; она позволяет объяснить процессы, происходящие с в-вом при воздействии интенсивного излучения (см. *Лазерная химич*), поверхностные явления, металлич. проводимость и др., вести направленный поиск в-в с заданными св-вами. Результаты нерелятивистской К. м. находятся в согласии со всеми явлениями микромира; пока не обнаружено ни одного явления, к-рое потребовало бы ее дополнения или пересмотра. Перспектива развития К. м. заключается в уточнении методов расчета структуры молекул, разработке существующих и создании новых моделей для интерпретации явлений, характерных для систем большого числа частиц, в частности ферромагнетизма, сверхпроводимости.

Лит Дирак П. А. М., Принципы квантовой механики, пер с англ., 2 изд., М., 1979, Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Краткий курс теоретической физики, кн. 2 Квантовая механика, 4 изд., М., 1972, Давыдов А. С., Квантовая механика, 2 изд., М., 1973, Соколов А. А., Тернов И. М., Жуковский В. Ч., Квантовая механика, М., 1979, Квантовая механика (терминология), под ред. Н. П. Клепикова, М., 1985 (КНТТ АН СССР), Клепиков Н. П., «Успехи физ. наук», 1987, т. 152, в. 3, с. 521–29

Н. П. Клепиков, Н. Ф. Степанов

КВА́НТОВАЯ ХИ́МИЯ, раздел теоретич. химии, в к-ром строение и св-ва хим. соединений, их взаимод. и превращения в хим. р-циях рассматриваются на основе представлений и с помощью методов *квантовой механики*. К. х. тесно связана с экспериментально установленными закономерностями в св-вах и поведении хим. соед., в т. ч. с закономерностями, описываемыми классич. теорией хим. строения.

Начало развитию К. х. положили работы ряда исследователей, выполненные в период становления квантовой механики. В. Гейзенберг (1926) впервые провел расчет атома гелия; В. Гайтлер и Ф. Лондон (1927) на примере молекулы водорода дали квантовомех. интерпретацию ковалентной связи. Их подход нашел дальнейшее развитие в работах Дж. Слейтера (1931) и Л. Полинга (1931) и получил назв. *валентных связей метод*. В этот же период Ф. Хунд (1928), Р. Малликен (1928), Дж. Леннард-Джонс (1929) и Э. Хюккель (1930) заложили основы широко распространенного в настоящее время *молекулярных орбиталей метода*. Одновременно появились и основополагающие работы Д. Хартри (1927) и В. А. Фока (1930), создавших *самосогласованного поля метод*, а также работы Дж. Слейтера (1929–30) по мат. основам *конфигурационного взаимодействия метода*. Х. Бете (1929) и Дж. Ван Флек (1932–35) разработали *кристаллического поля теорию*, развитие к-рой привело к созданию *поля лигандов теории*, нашедшей широкое применение в координац. химии.

Общая схема квантовохим. подхода. Квантовохим. рассмотрение атомов, молекул и более сложных систем, свободных или находящихся во внеш. поле, не зависящем от времени, обычно начинается с решения стационарного ур-ния Шрёдингера $\hat{H}\Psi = E\Psi$, где E и Ψ полная энергия и волновая ф-ция системы, $\hat{H}$ – оператор Гамильтона (гамильтониан) системы, представляющий собой сумму операторов кинетич. и потенц. энергии электронов и ядер, входящих в систему. Оператор кинетич. энергии равен:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_i}\sum \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha m_\alpha^{-1}\Delta_\alpha,$$

где индекс i нумерует электроны, индекс α – ядра, m и m_α – массы электрона и ядра α соотв., $\hbar$ – постоянная Планка. В декартовых координатах Δ_i и Δ_α представляют собой сумму вторых частных производных по координатам электрона i и ядра α соотв., напр.:

$$\Delta_i = \partial^2/\partial x_i^2 + \partial^2/\partial y_i^2 + \partial^2/\partial z_i^2.$$

Оператор потенц. энергии равен сумме операторов кулоновского взаимод. частиц, к-рые зависят от расстояний r_{ij} между парами частиц, а также операторов взаимод. частиц с внеш. полем. Напр., для молекулы LiH (4 элект-

рона) в отсутствие внеш. поля гамильтониан выглядит след. образом:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{4}\Delta_i - \frac{\hbar^2}{2m_{\text{H}}}\Delta_{\text{H}} - \frac{\hbar^2}{2m_{\text{Li}}}\Delta_{\text{Li}} + \sum_{i<j}^{4} e^2/r_{ij} - \sum_{i=1}^{4}(e^2/r_{i\text{H}} + 3e^2/r_{i\text{Li}}) + 3e^2/R_{\text{HLi}}$$

При учете спина в гамильтониан входят также операторы *спин-орбитального взаимодействия* и *спин-спинового взаимодействия*.

Волновая ф-ция для мол. системы, получаемая в результате решения ур-ния Шрёдингера, должна удовлетворять общим требованиям, предъявляемым к волновым ф-циям в квантовой механике. В частности, для многоэлектронной системы она должна быть антисимметричной относительно перестановки координат (пространственных и спиновых) любой пары электронов, т. е. должна менять знак при такой перестановке (см. *Паули принцип*).

Задача нахождения волновой ф-ции и энергии мол. системы обычно решается с помощью *вариационного метода* или методов *возмущений теории*. Поскольку соответствующие расчеты весьма трудоемки, в зависимости от сложности объекта и целей исследования используют неэмпирические либо более простые полуэмпирические расчетные методы. В *неэмпирических методах* заранее задают только числа электронов и ядер в системе, а также заряды ядер и значения фундам. постоянных (напр., постоянной Планка, заряда и массы электрона). В *полуэмпирических методах* дополнительно из опыта заимствуются значения отдельных входящих в расчет величин, напр. величин, определяющих взаимод. электронов с ядрами, межэлектронное взаимод. и др. (см. *Молекулярные интегралы*). При этом вычисляемые величины, напр. энергия молекулы, взятой в качестве эталона, должны совпадать с эксперим. значениями. Неэмпирич. расчеты, называемые часто *ab initio*, получили широкое распространение лишь после достаточного развития вычислит. техники и сами в немалой степени способствовали этому развитию.

Обычная схема введения упрощений при решении стационарного ур-ния Шрёдингера для молекулы сводится к следующему. В предположении, что центр масс молекулы находится в начале системы координат, вводят *адиабатическое приближение*, позволяющее решать задачу в два этапа: сначала рассмотреть систему электронов, движущихся в поле неподвижных ядер (электронное ур-ние Шрёдингера), а затем – систему ядер, движущихся в усредненном поле электронов (ядерное ур-ние Шрёдингера). На первом этапе тем или иным способом (обычно с помощью прямого вариац. метода) находят волновую ф-цию системы из N электронов при разл. конфигурациях ядер для k-го электронного состояния $\Phi_k(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N; R)$, где $\boldsymbol{r}_i$ ($i = 1, 2, \ldots$) – радиусы-векторы электронов, а R – совокупность переменных, определяющих положения ядер (напр., для заданной ядерной конфигурации совокупность независимых расстояний $R_{\alpha\beta}$ между парами ядер α и β). Одновременно получают и электронные энергии $E_k(R)$, также зависящие от R. Ф-ция $E_k(R)$ определяет тот потенциал, в к-ром движутся ядра молекулы в ее k-м электронном состоянии. С геом. точки зрения эта ф-ция представляет собой многомерную пов-сть, называемую *поверхностью потенциальной энергии* или потенц. поверхностью. Ф-цию $E_k(R)$, вычисленную путем решения электронного ур-ния или найденную с помощью к.-л. модельных соображений (напр., в приближении многомерного гармонич. осциллятора), используют на втором этапе, решая волновое ур-ние для ядер, предварительно выделив ту часть гамильтониана, к-рая соответствует вращению системы ядер как целого. Получаемые при этом волновые ф-ции отвечают смещениям ядер друг относительно друга и обычно наз. колебат. волновыми ф-циями, а соответствующие им собств. значения – колебат. уровнями энергии.

Совр. состояние и перспективы развития К. х. Анализ электроиного строения молекул (строения электронных оболочек, распределения электронной плотности и др.) позволил интерпретировать разл. типы хим. связей, мн. понятия классич. теории хим. строения и хим. кинетики, такие как валентность, кратность хим. связей, сопряжение и сверхсопряжение, энергия активации хим. р-ций и др. На начальных этапах развития К. х. были введены в химию новые понятия – *гибридизация атомных орбиталей*, σ- и π-связи, трехцентровые связи, спин-орбитальное взаимод., электроотрицательность атомов, порядки связей, индексы реакц. способности и пр. Были установлены корреляции между вычисляемыми характеристиками (как правило, для равновесных конфигураций атомных ядер молекулы) и св-вами в-ва, а также его поведением в хим. р-циях, развита качеств. теория *реакционной способности* молекул. В 60-е гг. сформулирован и разработан принцип сохранения орбитальной симметрии в хим. р-циях (см. *Вудворда – Хофмана правила*). Квантовохим. расчеты поверхности потенц. энергии создали основу для решения задачи об особенностях движения (динамике) ядер частиц, участвующих в элементарном акте хим. р-ции. В результате стало возможным вычислять сечения р-ции и микроскопич. константы скорости, характеризующие переход из исходного квантового состояния системы в конечное (подробнее см. *Динамика элементарного акта* хим. р-ции).

Благодаря развитию вычислит. методов и значит. совершенствованию неэмпирич. расчетов электронного строения молекул было установлено, что для достижения точности расчетов, сравнимой с точностью лучших эксперим. измерений, вариационные волновые ф-ции должны быть построены на значительно более широком базисе исходных ф-ций, чем при использовании методов мол. орбиталей, и содержать слагаемые, отвечающие не одной, а нескольким разл. конфигурациям электронной оболочки. Это позволяет получить более сложную картину электронного строения молекул, учитывающую локальное, а не усредненное по всем возможным положениям влияние электронов друг на друга, т. е. электронную корреляцию. Расчеты показывают, что во мн. случаях электронная корреляция определяющим образом влияет на энергетические и др. характеристики молекул.

Квантовохим исследования позволили выявить ряд новых особенностей движения ядер частиц, составляющих молекулу. Так, было обнаружено наличие множественных миниимумов на потенц. пов-стях, разделенных сравнительно невысокими потенц. барьерами. Кроме того, обнаружена высокая чувствительность электронного строения молекул в возбужденных состояниях к изменению конфигурации их ядер и к малым внеш. возмущениям. Переход к локализованным мол. орбиталям позволил по-новому оценить такие понятия классич. теории хим. строения, как двухцентровые связи, возбуждение той или иной отдельной связи или функц. группы в молекуле и т. п., а также подтвердил возможность использовать характеристики, относящиеся к данному мол. фрагменту (напр., параметры распределения электронной плотности, энергию фрагмента и др.), для всех молекул одного гомологич. ряда, включающих этот фрагмент.

Вычислит. К. х. позволяет рассчитывать с достаточно высокой точностью такие важные характеристики молекул, как равновесные межъядерные расстояния и валентные углы, энергии хим. связей, барьеры внутр. вращения и барьеры перехода между разл. конформациями, энергии активации простейших хим. р-ций, а также величины, к-рые затруднительно или даже невозможно определить экспериментально (напр., энергии и геом. параметры молекул в возбужденных состояниях, вероятности *квантовых переходов* и т. п.).

К. х. позволяет учесть эффекты, связанные с проявлением взаимод. между разл. типами движений в молекулах. Было выяснено, в частности, в каких случаях адиабатич. приближение неприменимо и движение электронов и ядер следует рассматривать одновременно в их взаимодействии (см. *Электронно-колебательное взаимодействие*). Такое взаимод.

в определенных случаях приводит к неустойчивости симметричной геом. конфигурации молекулы (эффекты Яна – Теллера).

На основе К. х. разработана теория электронных спектров поглощения и люминесценции молекул, фотоэлектронных и рентгеноэлектронных спектров. Квантовая теория электрич и магн. св-в молекул способствовала внедрению в химию физ. методов исследования, в частности ЭПР, ЯМР и ЯКР, и значительно облегчила интерпретацию эксперим. результатов. Получено большое число расчетных данных по вероятностям электронных переходов, временам жизни возбужденных состояний и спектроскопич. постоянным молекул.

К числу осн. направлений развития К. х. относятся: всестороннее изучение влияния электронной корреляции на св-ва молекул в разл. состояниях и на особенности взаимод. молекул между собой; изучение связи разл. типов движений в молекулах и установление спецнфики состояний и св-в, в к-рых эта связь играет определяющую роль (напр., в случае неприменимости адиабатич. приближения); получение и накопление достоверных численных данных высокой точности по св-вам молекул, необходимых для решения прикладных вопросов; развитие теории колебательных и колебательно-вращат. спектров молекул, анализ особенностей колебат. движения при сильном возбуждении многоатомных молекул, переход к локальным колебаниям и др. В исследовании *межмолекулярных взаимодействий* задачи К. х. заключаются в нахождении потенциалов взаимод. при разл. ориентациях молекул, установлении зависимости этих потенциалов от строения молекул, создании моделей, позволяющих учесть влияние среды на св-ва молекул и механизмы элементарных процессов. Это позволит решить ряд проблем адсорбции и гетерог. катализа, поведения примесных молекул в твердом теле и др. Разработка этих направлений оказывает заметное влияние на развитие К. х. твердого тела.

Изучение химии и физики плазмы, развитие лазерной техники, анализ процессов в атмосфере и космосе потребовали создания новых теоретич. методов, позволяющих исследовать эволюцию мол. систем на основе временно́го ур-ния Шрёдингера. Эти методы применяются, напр., при исследовании упругих столкновений атомов, ионов и молекул, развития мол. систем после импульсного их возбуждения лазерным излучением, при анализе динамики элементарного акта хим. р-ций, прежде всего газофазных.

Квантовохим. представления и методы начинают активно применяться при изучении высокомол. соед. В частности, созданы адекватные модели для описания высокой проводимости орг. полимеров, переноса заряда по цепи полимера, а также ряда др. процессов. Методы К. х. используются в мол. биологии, напр. для расчета моделей биол. мембран, моделирования работы мышцы и др. Результаты квантовохим. расчетов совместно с данными, получаемыми методами теоретич. физики, начинают использовать в материаловедении для направленного создания материалов с заданными электрич. и магн. св-вами – сплавов, орг. полупроводников, композиц. материалов и др.

Лит Цюлике Л, Квантовая химия, пер с нем, т 1, М, 1976, Минкин В И, Симкин Б Я, Миняев Р М, Теория строения молекул Электронные оболочки, М, 1979, Фларри Р, Квантовая химия Введение, пер с англ, М, 1985, Минкин В И, Симкин Б Я, Миняев Р М, Квантовая химия органических соединений Механизмы реакций, М, 1986, Берсукер И Б, Электронное строение и свойства координационных соединений Введение в теорию, 3 изд, Л, 1986, Современные проблемы квантовой химии Строение и свойства молекул, под ред М Г Веселова, Л, 1986, Современные проблемы квантовой химии Методы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий в твердых тел, Л, 1987

И Ф Степанов, Н Д Соколов

КВА́НТОВОЕ СОСТОЯ́НИЕ, первичное понятие квантовой механики. Единств. способ полностью охарактеризовать квантовую систему – указать К. с., в к-ром система находится. К. с. атомных ядер, атомов, молекул, кристаллов и т. п. квантовых систем считается заданным, если известна волновая ф-ция системы (см. *Квантовая механика, Квантовая химия*). Изучение таких систем предполагает анализ соответствующих волновых ф-ций и их изменений во времени. При теоретич. анализе особую роль играют стационарные К с., физ. характеристики к-рых не изменяются во времени. Волновые ф-ции систем в стационарных К с. часто м. б. охарактеризованы квантовыми числами. Знание системы стационарных К. с. для данного микрообъекта позволяет также описать эволюцию любого из его К. с., в т. ч. нестационарного, на основе представлений о *квантовых переходах*.

К. с. и волновые ф-ции определены только для квантовой системы как целого, но не для отдельных ее частей Однако при анализе сложных систем выделяют отдельные подсистемы, не взаимодействующие между собой (или отдельные типы движений, не смешивающиеся друг с другом), и приближенно описывают К. с. целого через К. с. его частей. Так, К. с. молекулы в *адиабатическом приближении* задают, выделяя подсистему электронов и подсистему ядер, совершающих колебат. движение; кроме того, отдельно рассматривают вращение молекул как целого. Это приводит к выделению электронных, колебат. и вращат. К с., что отражается в классификации мол. спектров (см. *Вращательные спектры, Колебательные спектры, Электронные спектры*). В свою очередь, электронные состояния описывают в *молекулярных орбиталей методах* через К. с. отдельных электронов. Взаимод. подсистем и разных типов движений учитывают спец. методами (см. *Возмущений теория, Вариационный метод*).

В квантовой статистике системы, состоящие из большого числа частиц, описывают т. наз. смешанными К. с., в отличие от рассмотренных выше «чистых» состояний. Смешанное К. с. задается набором вероятностей W_1, W_2, ... найти систему в состояниях, описываемых волновыми ф-циями Ψ_1, Ψ_2, ...

В И Пупышев

КВА́НТОВЫЕ ПЕРЕХО́ДЫ, скачкообразные изменения *квантового состояния* микрообъектов. Излучат. К. п. характеризуются изменением энергии системы в результате поглощения либо испускания квантов электромагн. излучения. Безызлучат. К. п. связаны с перераспределением энергин между разл. подсистемами квантовой системы (напр., подсистемами ядер и электронов молекулы), а также с переносом энергии от квантовой системы к окружению, к-рое может не рассматриваться как часть квантовой системы. При этом подразумевается, что перенос энергии не сопровождается ее выделением или поглощением в виде электромагн. излучения.

Осн. характеристики К. п. – вероятность перехода, равная числу переходов в единицу времени (1 с), и время жизни квантового состояния, участвующего в переходе. Если система может претерпевать неск. К. п., как излучательных, так и безызлучательных, то полная вероятность изменения состояния системы равна сумме вероятностей К. п. разл. типов. Временем жизни k-го состояния τ_k наз. средняя продолжительность пребывания системы в этом состоянии. Чем меньше время жизни данного состояния, тем больше вероятность перехода системы из этого состояния в другие. Система, в к-рой происходит К. п., заведомо находится в нестационарном состоянии и описывается с помощью временно́го ур-ния Шре́дингера (см. *Квантовая механика*). В силу соотношения неопределенностей между энергией н временем квантовая система в возбужденном состоянии имеет конечную ширину энергетич. уровня $\Delta E \sim \hbar/\Delta t$, где $\hbar$ – постоянная Планка, Δt – характерное время состояния. В уширение уровня вносят вклад как излучат., так и безызлучат. К. п. Если предположить, что ширина уровня ΔE мала по сравнению с энергией $2\pi\hbar\nu$ кванта излучения (ν – частота), К. п. можно наглядно интерпретировать как переход между стационарными энергетич. состояниями системы.

Излучательные К. п. изучаются методами *спектроскопии*. Положение спектральной линии характеризует энергию перехода, а интенсивность и ширина линии – вероятность перехода. Совокупность всех параметров, определяющих взаимод. молекулы с излучением и связанных с интенсивностями спектральных линий, наз. радиац. характеристиками молекулы. В качестве радиац. характеристик

используются коэффициенты Эйнштейна, сила осциллятора, вероятности переходов (см. ниже).

Излучат. К. п. могут быть спонтанными и вынужденными. Спонтанное излучение (испускание) происходит независимо от внеш. воздействия на мол. систему. Вероятность спонтанного излучения, сопровождающегося испусканием квантов электромагн. энергии и переходом мол. системы с n-го энергетич. уровня на m-й, характеризуется коэф. Эйнштейна A_{nm} – средним числом квантов, испускаемых системой за 1 с и отнесенных к числу молекул в системе. Вероятность поглощения и вынужденного испускания зависит от плотности электромагн. излучения и характеризуется коэф. Эйнштейна B_{mn} и B_{nm}, равными соотв. числу квантов электромагн. поля, к-рое поглощается или вынужденно испускается системой в среднем в расчете на 1 молекулу за 1 с при единичной плотности излучения. Связь между коэф. A_{nm}, B_{mn}, B_{nm} была получена А. Эйнштейном на основе термодинамич. рассмотрения и впоследствии строго обоснована в квантовой электродинамике. Она выражается соотношениями:

$$g_n B_{nm} = g_m B_{mn},$$

$$A_{nm} = \frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3}\frac{g_m}{g_n}B_{mn} = \frac{16\pi^2\hbar\nu^3}{c^3}B_{nm},$$

где $g_n(g_m)$ – кратность вырождения энергетич. уровня $n(m)$, c – скорость света. В мол. спектроскопии в качестве радиац. характеристики часто используется сила осциллятора $f_{mn} \sim \nu_{mn} B_{mn}$. Коэф. Эйнштейна и силу осциллятора для мол. системы можно рассчитать, если известны волновые ф-ции исходных и конечных энергетич. состояний и оператор момента перехода $\hat{M}$:

$$B_{mn} \sim |\int \Psi_n^* \hat{M} \Psi_m d\tau|^2.$$

Роль оператора момента перехода $\hat{M}$ в наиб. типичных случаях играет оператор электрического *дипольного момента*.

Излучат. К. п. классифицируют по типам квантовых состояний, между к-рыми происходит переход. Электронные К. п. обусловлены изменением электронного распределения – переходами внеш. (валентных) электронов между орбиталями (типичные энергии $\Delta E_{nm} \approx 2{,}6 \cdot 10^5$ Дж/моль, частоты излучения лежат в видимой и УФ областях спектра), ионизацией внутр. электронов (для элементов с зарядом ядра $Z \approx 10$ $\Delta E_{nm} \approx 1{,}3 \cdot 10^8$ Дж/моль, излучение в рентгеновском диапазоне), аннигиляцией электронно-позитронных пар ($\Delta E_{nm} \approx 1{,}3 \cdot 10^{11}$ Дж/моль, излучение в γ-диапазоне). При переходах из возбужденных электронных состояний в основное различают флуоресценцию (оба состояния, связанные К. п., имеют одинаковую *мультиплетность*) и фосфоресценцию (мультиплетность возбужденного состояния отличается от мультиплетности основного) (см. *Люминесценция*). Колебат. К. п. связаны с внутримол. процессами, сопровождающимися перестройкой ядерной подсистемы ($\Delta E_{nm} \approx 1 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ Дж/моль, излучение в ИК диапазоне), вращат. К. п. – с изменением вращат. состояний молекул ($10 - 10^{-2}$ см$^{-1} \approx 1{,}2 \cdot 10^2 - 1{,}2 \times \times 10^{-1}$ Дж/моль, излучение в микроволновой и радиочастотной областях спектра). Как правило, в мол. системах при электронных К. п. происходит изменение колебат. состояний, поэтому соответствующие К. п. наз. электронно-колебательными. Отдельно выделяют К. п., связанные с изменением ориентации спина электрона или атомных ядер (эти переходы оказываются возможными благодаря расщеплению энергетич. уровней системы в магн. поле), изменением ориентации квадрупольного электрич. момента ядер в электрич. поле. Об использовании указанных К. п. в хим. анализе и для изучения структуры молекул см. *Вращательные спектры*, *Колебательные спектры*, *Электронные спектры*, *Мёссбауэровская спектроскопия*, *Электронный парамагнитный резонанс*, *Ядерный магнитный резонанс*, *Ядерный квадрупольный резонанс*, *Рентгеновская спектроскопия*, *Фотоэлектронная спектроскопия*.

Помимо обычных одноквантовых переходов, в каждом из к-рых поглощается или испускается один квант энергии, возможны *многофотонные процессы*, представляющие собой либо последовательность неск. одноквантовых переходов, либо один К. п. системы между двумя квантовыми состояниями, но с излучением или поглощением неск. квантов одинаковой или разной энергии. Вероятность многоквантовых переходов быстро уменьшается с понижением интенсивности взаимодействующего с в-вом электромагн. излучения, поэтому их исследование стало возможным лишь благодаря применению лазеров. Простейший двухквантовый процесс – комбинац. рассеяние света, при к-ром частица (атом, молекула) одновременно поглощает квант энергии и испускает квант меньшей или большей энергии. При последоват. поглощении молекулой двух квантов света возможны в ряде случаев фотохим. р-ции (см. *Двухквантовые реакции*). Четырехквантовый переход является, напр., основой метода когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) (см. *Комбинационного рассеяния спектроскопия*). С помощью этого метода удается изучать такие состояния, переходы в к-рые запрещены при одноквантовых переходах.

Приближенная трактовка излучат. К. п. как переходов между стационарными состояниями системы справедлива только в случае взаимод. квантовых систем со слабым электромагн. полем. В сильных полях само понятие «уровень энергии квантовой системы» не м. б. определено. Для сильных периодич. полей вводится концепция квазиэнергетич. состояний, в рамках к-рой можно описывать изменения, происходящие с системой при взаимод. с полем.

Если квантовая система состоит из большого числа одинаковых подсистем, возможна синхронизация излучат. К. п. в разл. подсистемах, приводящая к возникновению когерентного излучения. Данное явление лежит в основе работы лазеров и др. квантовых генераторов излучения.

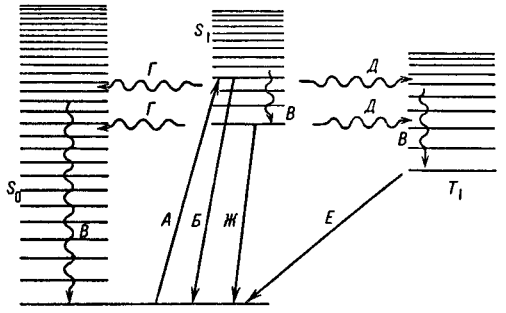
В результате излучат. К. п. система может остаться существовать как единое целое (переходы между связанными состояниями) или распасться на несвязанные части (переходы из связанных состояний в несвязанные). Примерами последних служат фотодиссоциация, фотоионизация и др. фотохим. р-ции (см. *Фотохимия*).

Безызлучательные К. п. происходят между нестационарными состояниями квантовой системы. В зависимости от того, между какими степенями свободы мол. системы осуществляется перенос энергии, возможны электронно-колебат., колебательно-колебат., колебательно-вращат. и т. п. безызлучат. К. п., а также переходы, соответствующие переносу энергии от внутримол. степеней свободы к тепловому движению. С безызлучат. К. п. обычно можно связать относительно резкое изменение к.-л. св-ва системы. Так, *предиссоциация* молекул, к-рая является одним из безызлучат. К. п., связана с переносом энергии от электронной подсистемы к ядерной и м. б. охарактеризована изменением межъядерного расстояния. Изменение спинового состояния квантовой системы характерно для интеркомбинац. конверсии, к-рая является одним из К. п., идущих с изменением мультиплетности состояния. Изменение момента кол-ва движения равновесной ядерной конфигурации характерно для процессов колебательно-вращат. релаксации. В твердых телах безызлучат. К. п. могут происходить из-за переноса энергии между разл. типами квазичастичных возбуждений – экситонами, фононами и т. д.

Безызлучат. К. п. часто качественно характеризуют временем релаксации, равным времени, за к-рое происходит передача энергии в системе. Для атомов, молекул и т. п., находящихся в возбужденных состояниях, всегда существует конкуренция между неск. возможностями для К. п., как безызлучательных, так и излучательных. Разные типы электронных К. п. для молекулы типичного орг. соед. показаны на диаграмме (см. рис.), предложенной А. Яблоньским (1935).

Широкий класс безызлучат. К. п. составляют туннельные переходы частиц. Туннельные К. п. позволяют описать

р-ции в хим. и биол. системах, связанные с туннельным переносом электрона, а также расщепление энергетич. состояний в нежестких молекулах с неск. эквивалентными равновесными ядерными конфигурациями. Туннелирование



Квантовые переходы между электронными состояниями молекулы основным синглетным (S_0), первым возбужденным синглетным (S_1) и низшим триплетным (T_1) Прямыми линиями показаны поглощение ($А$) и излучательные переходы $Б$ – резонансная флуоресценция, $Е$ – фосфоресценция, $Ж$ – флуоресценция Волнистые линии – безызлучательные переходы ($В$ – колебат. релаксация, $Г$ – внутр. конверсия, $Д$ – интеркомбинац. конверсия)

ванием частиц между конфигурациями ядер, отвечающими правым и левым изомерам, объясняется рацемизация оптич. изомеров. Механизмы хим. р-ций в твердых телах при низкой т-ре связаны с туннельным переносом тяжелых частиц.

Правила отбора устанавливают, какие из К. п. (как излучательных, так и безызлучательных) возможны (являются разрешенными), а какие запрещены. Они исходят из наиб. общих соображений о симметрии пространства – времени и о симметрии индивидуальной мол. системы. Каждое из правил отбора связано с одним из законов сохранения. Различают строгие правила отбора, связанные, напр., с сохранением при К. п. полной энергии системы или полного момента кол-ва движения и проекции полного момента на одну из координатных осей, и приближенные правила отбора. Последние возникают в результате введения дополнительных (приближенных) законов сохранения, обусловленных наличием к.-л. малых взаимод., напр. спин-орбитального взаимодействия. В нерелятивистском приближении электронный спин системы является сохраняющейся величиной, и, как следствие, разрешенными м. б. только электронные К. п. без изменения спина. Однако в силу приближенного характера данного правила вероятность К. п. с изменением спина (интеркомбинац. конверсия) отлична от нуля и м. б. при определенных условиях достаточно велика. Для молекул типичные правила отбора связаны с изменением моментов кол-ва движения (полных электронных, полных спиновых, орбитальных электронных и других), проекций моментов кол-ва движения, с возможными изменениями типов симметрии относительно групп симметрии молекул (точечных, групп перестановок, групп симметрии *нежестких молекул*). Детальные сведения о правилах отбора для конкретных типов К. п. приведены в статьях о соответствующих мол. спектрах.

Лит Берестецкий В Б, Лифшиц Е М, Питаевский Л П, Квантовая электродинамика, 2 изд, М, 1980, Медведев Э С, Ошеров В И, Теория безызлучательных переходов в многоатомных молекулах, М., 1983, Гольданский В И, Трахтенберг Л И, Флеров В Н, Туннельные явления в химической физике, М., 1986. *Б. И Жилинский.*

КВА́НТОВЫЙ ВЫ́ХОД, см. *Фотохимические реакции.*

КВАРЦ, см. *Кремния диоксид.*

КВА́РЦЕВОЕ СТЕКЛО́, см. *Стекло неорганическое.*

КВАРЦИНО́ИДНОЕ СТЕКЛО́, см. *Стекло неорганическое.*

КВАСЦЫ́, кристаллогидраты двойных сульфатов состава $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ [или $M^{I}_2SO_4 \cdot M^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$], где M^{I} – однозарядный катион – Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, $CH_3NH_3^+$ и др., M^{III} – трехзарядный катион – Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} и др. Существуют также селенатные квасцы аналогичного состава $M^{I}M^{III}(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Двухзарядные катионы образуют т. наз. псевдоквасцы сходного с К. состава, но иной структуры, напр. $FeSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \times \times 24H_2O$.

Известно неск. десятков разл. К. Способность к образованию К., их устойчивость возрастают по мере увеличения радиуса M^+ и уменьшения радиуса M^{3+} (при сходной внеш. электронной оболочке). При этом более сильное влияние на св-ва К. оказывает природа M^+. Так, алюмолитиевые К., в отличие от алюминиевых К. с более крупными катионами (Na^+, K^+ и др.), при т-ре 20–25 °С не образуются, а м. б. получены лишь при т-ре ок. –2 °С. Катион Al^{3+} (ионный радиус 0,057 нм) дает К. с Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, в то время как In^{3+} (0,092 нм) – только с Cs^+, Rb^+ и NH_4^+ в виде метастабильных фаз. У К., содержащих один и тот же катион M^{3+}, в ряду Na, K, NH_4, Rb, Cs р-римость в воде падает, а т-ра плавления и их термич. устойчивость увеличиваются (см. табл.). К. легко выделяются из водных р-ров в виде больших октаэдрич. кристаллов с кубич. решеткой ($z = 4$, пространств. группа $Pa3$). Известны три структурные разновидности К. – α, β и γ, отличающиеся друг от друга ориентацией тетраэдров SO_4 по отношению к M^+ и нек-рыми др. признаками. Эти различия обусловлены размером однозарядного катиона. β-К. содержат относительно большие катионы (Cs^+, $CH_3NH_3^+$), α – катионы меньшего размера (K^+, Rb^+), единств. представитель γ-К. $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. В кристаллич. структурах всех К. катионы M^{3+} и M^+ координируют по 6 молекул воды. В β-К. в координац. сферу M^+ входят также 6 атомов кислорода анионов SO_4^{2-}. α- и β-К. образуют твердые р-ры между собой, γ-К. твердых р-ров с др. К. не дают.

К. обладают вяжущим и кислым вкусом, их водные р-ры имеют кислую р-цию вследствие гидролиза. При нагр. К. плавятся в кристаллизац. воде, затем дегидратируются в две или неск. стадий с образованием промежут. кристаллогидратов, напр. $NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Конечные продукты дегидратации – безводные, или «жженые», К.

СВОЙСТВА КВАСЦОВ

Соединение	Цвет	Параметр решетки a, нм	Плотн., г/см³	Т пл., °С	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	Р-римость безводной соли в 100 г воды, г		
						0 °С	20 °С	80 °С
$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Бесцв	1,221	1,675	61,0	–5988,2	37,44	39,72	44,0 (40 °С)
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	То же	1,2158	1,76	92,0	–6067,55	3,00	5,90	71,0
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	–»	1,240	1,64	93,5	–5943,0	2,72	7,17	53,9
$RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	–»	1,2245	1,87	99,0	–6090,58	0,72	1,50	21,6
$CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	»	1,234	1,97	117,0	–6113,44	0,21	0,40	5,49
$KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Фиолетовый		1,83	33,0			20 (12,5 °С)	
$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	То же	1,2318	1,71	40	—	-	124 (25 °С)	400 (100 °С)
$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Темно-фиолетовый	1,2200	1,84	89	–5785,30	-	125 (25 °С)	
$NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	То же	1,2276	1,72	94	–5676,99	3,9	11,90 (30 °С)	

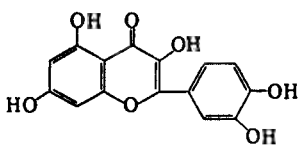
В природе встречаются алюмокалиевые К., алюмонатриевые (минерал сульфатерит) и алюмоаммониевые (минерал чермигит).

Алюмокалиевые К. получают обжигом алунита $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot Al(OH)_3$ с послед. выщелачиванием сульфатов K и Al водой и кристаллизацией К. из р-ра, а также разложением нефелина серной к-той при нагревании с послед. взаимод. полученного р-ра с KCl. Алюмонатриевые К. производят при переработке нефелина или упариванием р-ров сульфатов Na и Al. Железо-аммониевые К. получают кристаллизацией из р-ра, содержащего сульфаты Fe(III) и аммония, хромово-калиевые К.– восстановлением $K_2Cr_2O_7$ в разб. H_2SO_4 щавелевой к-той, спиртом и др.

Практич. применение находят в осн. алюминиевые, хромово-калиевые и железо-аммониевые К.- как дубильные в-ва в кожевенной пром-сти (хромовые и алюминиевые К.), протравы при крашении тканей (хромовые, алюминиевые и железные К.), для проклеивания бумаги в бумажной пром-сти, в качестве кровоостанавливающего и прижигающего ср-ва в медицине (алюминиевые К.), коагулянтов при водоочистке и очистке сточных вод (алюминиевые и железные К.), реактива в фотографии (железные и хромовые К.), реагента в аналит. химии для обнаружения ионов NCS^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} и др. (железные К.).

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, Л., 1974, с. 566, 613, 632, 635, 640, 653; Крисанова Л. П., «Ж. неорг. химии», 1986, т. 31, в 6, с. 1551 55 *В. П. Данилов.*

КВЕРЦЕТИ́Н (3,3′,4′,5,7-пентагидроксифлавон, мелетин, софоцетин), мол. м. 302,25; лимонно-желтые кристаллы; т. пл. 313–314 °С (с разл.); слабо раств. в воде, диэтиловом эфире, этаноле, хлороформе, раств. в CH_3COOH и щелочах. Р-ры в конц. H_2SO_4 флуоресцируют зеленым цветом.



К. выделяют из коры Quercus tinctoria кипячением с к-тами. Обнаружен также в хмеле, чае, кожуре лука, цветках мать-и-мачехи и др. В виде гликозидов содержится во мн. цветках, листьях, плодах.

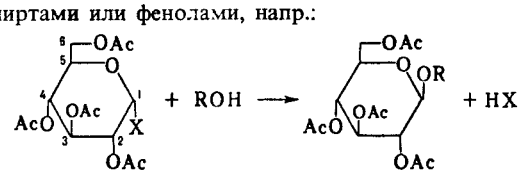
Применяют К. для обнаружения Fe(II), U(IV); фотометрич. определения Zr, Hf, Sc, Mo, Sn, Ge; экстракционно-флуоресцентного определения Ga (в присут. антипирина), Hf, Th, Nb, Ta, Al, Zr; как металлофлуоресцентный индикатор (в виде 0,1%-иого водного р-ра) для определения Th при pH 3. Чувствительность определения Zr м. б. повышена (до 2 нг/мл), если его предварительно отделить от мешающих элементов с помощью 2-теноилтрифторацетона.

К. образует со мн. элементами комплексные соед., а с Zr, Hf, Ti, Th, Sn и Al - интенсивно окрашенные лаки. При конденсации с CH_2O и иминодиуксусной к-той образуется комплексон, к-рый флуоресцирует при pH 4–10; в присут. нек-рых переходных металлов флуоресценция тушится.

3-О-Рамнозид (кверцитрин) и 3-О-рамноглюкозид К. (рутин) относятся к группе *биофлавоноидов*; К. ингибирует ряд ферментов, проявляет мутагенные св-ва. *Л. Н. Симонова.*

КЕДРО́ВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

КЁНИГСА – КНО́РРА РЕА́КЦИЯ, получение ацилированных О-алкилгликозидов взаимод. ацилгликозилгалогенидов со спиртами или фенолами, напр.:

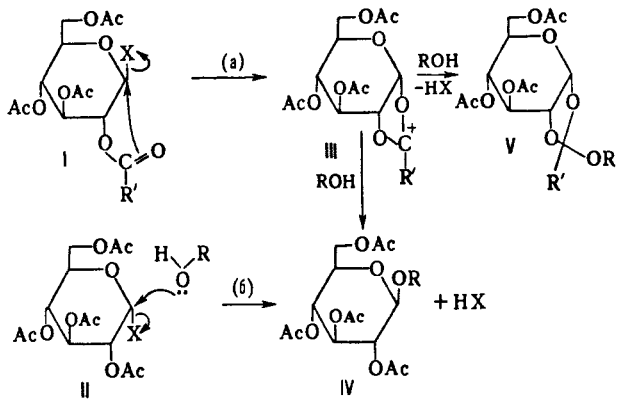


X = Cl, Br; R = Alk

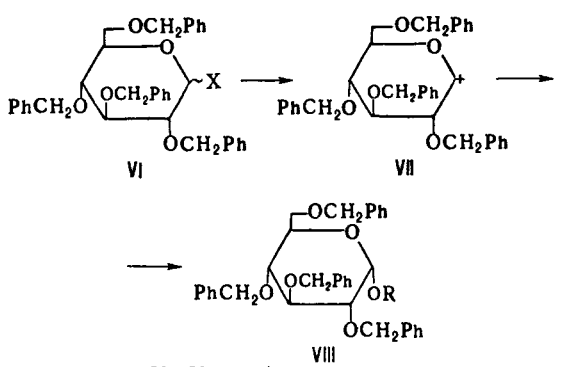
В широком смысле под К.– К. р. понимают аналогичную р-цию гликозилгалогенидов, содержащих разл. образом защищенные гидроксильные группы углеводного остатка.

Р-цию проводят в среде спирта – реагента или в инертных р-рителях ($CHCl_3$, CH_2Cl_2, нитрометан, ацетонитрил и др.) при комнатной или несколько повыш. т-ре в присут. катализатора (Ag_2O или Ag_2CO_3) и осушителя (обычно $CaSO_4$). Катализатор одновременно служит акцептором HX, выделяющегося в р-ции.

Р-ция может протекать с участием ацилоксигруппы (путь *а*) или по механизму S_N2 (путь *б*), напр.:



Реализация того или иного пути р-ции, а следовательно, и состав продуктов определяются конфигурацией заместителей у атомов С-1 и С-2 в исходном галогениде, характером группы при С-2, природой акцептора HX, полярностью среды и др. факторамн. По пути (*а*) К.– К. р. 1,2-*транс*-ацилгликозилгалогенидов протекает с участием ацилоксигруппы через промежут. катион (III) с образованием 1,2-*транс*-ацилгликозида (IV) или ортоэфира (V). С 1,2-*цис*-ацилгликозилгалогенидами (II) р-ция идет обычно с образованием 1,2-*транс*-гликозидов (IV), в нек-рых случаях – ортоэфиров. Наличие в исходном соед. (VI) у атома С-2 защитной группы, не участвующей в р-ции по С-1 (напр., бензилоксигруппы), дает возможность получать по К.– К. р. 1,2-*цис*-гликозиды (VIII); при этом р-ция протекает через образование гликозил-катиона (VII) по механизму S_N1, напр.:



Модификации К.– К. р.: 1) использование в качестве катализатора $Hg(COOCH_3)_2$ или $Hg(CN)_2$; р-ция протекает в гомог. среде (модификация Гельфериха). В этих условиях из 1,2-*цис*-ацилгликозилгалогенидов образуется смесь 1,2-*цис*- и 1,2-*транс*-гликозидов; 2) использование в качестве катализатора смеси HgO и $HgBr_2$ (модификация Шрёдера).

К.– К. р.– один из основных методов синтеза гликозидов и олигосахаридов. В ряду альдоз К.– К. р. носит достаточно общий характер применительно к синтезу пиранозидов (производных моно- и олигосахаридов); синтез фуранозидов по этой р-ции затруднен из-за низкой устойчивости со-

ответствующих галогенидов. Для синтеза гликозидов кетоз (кетозидов) К – К р почти не используется вследствие образования сложной смеси продуктов р-ции

Конденсация, аналогичная К.– К р, была описана А. Михаэлем в 1879 применительно к синтезу арилгликозидов, В. Кёнигсом и Э. Кнорром в 1901 – для гликозилирования спиртов, а также Э. Фишером и Г Армстронгом в 1901. Традиционно авторство открытия этой р-ции приписывают В. Кенигсу и Э. Кнорру.

Лит Бочков А Ф, Афанасьев В А Заиков Г Е, Образование и расщепление гликозидных связей, М 1978 Igarashi K, «Adv Garbohydr Chem Biochem», 1977 v 34 p 243 83 Bochkov A F, Zaikov G E, Chemistry of the O-glycosidic bond. Formation and cleavage, Oxf., 1979 *А Ф Бочков*

КЕРА́МИКА (греч. keramikē – гончарное искусство, от keramos – глина), неметаллич. материалы и изделия, получаемые спеканием глин или порошков неорг. в-в. По структуре К. подразделяют на грубую, имеющую крупнозернистую неоднородную в изломе структуру (пористость 5–30%), и тонкую – с однородной мелкозернистой структурой (пористость <5%). К грубой К. относят мн. строит. керамич. материалы, напр лицевой кирпич, к тонкой – фарфор, пьезо- и сегнетокерамику, *ферриты, керметы*, нек-рые огнеупоры и др, а также фаянс, полуфарфор, майолику В особую группу выделяют т. наз. высокопористую К (пористость 30–90%), к к-рой обычно относят теплоизоляц керамич. материалы

Типы К. В зависимости от хим. состава различают оксидную, карбидную, нитридную, силицидную и др. К Оксидная К. характеризуется высоким уд. электрич сопротивлением ($10^{11}-10^{13}$ Ом·см), пределом прочности на сжатие до 5 ГПа, стойкостью в окислит средах в широком интервале т-р, нек-рые виды – высокотемпературной сверхпроводимостью, напр иттрий-бариевая К (см *Иттрий*), а также высокой огнеупорностью Среди оксидной К. наиб. распространение получили

1. Алюмосиликатная К. на основе $SiO_2-Al_2O_3$ или каждого из этих оксидов в отдельности. Кремнеземистая К. содержит более 80% SiO_2 и подразделяется на кварцевую и динасовую К. Первую изготовляют из кварцевого стекла или жильного кварца, вторую – спеканием кварцита в присут Fe_2O_3 и $Ca(OH)_2$ Кварцевая К. обладает высокой термич и радиац. стойкостью, радиопрозрачностью, высокой кислотостойкостью и огнеупорностью По мере увеличения содержания Al_2O_3 в керамич. материалах увеличивается содержание муллита $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$, что способствует повышению прочности и термостойкости К, снижению ее кислотности К керамике, содержащей ок. 28% Al_2O_3, относят «полукислые» материалы (огнеупоры, фарфор, фаянс, гончарные изделия), а также каолиновую вату, теплоизоляц. материалы на ее основе, шамотные огнеупоры и др Корундовая К., содержащая > 90% Al_2O_3, характеризуется высоким электрич сопротивлением при т-рах до 1500 °С, высокими пределами прочности при сжатии (3–4 ГПа) и изгибе (~ 1 ГПа)

Из алюмосиликатной К изготовляют посуду, детали и футеровку коксовых и мартеновских печей, ракет, космич аппаратов и ядерных реакторов, носители для катализаторов, корпуса галогенных ламп, костные имплантаты, детали радиоаппаратуры и мн др

2. К. на основе SiO_2 и др. оксидов К этому типу материалов относят К состава $SiO_2-Al_2O_3-MgO$ (кордиеритовая), $ZrSiO_4$ (цирконовая), $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$ (сподуменовая), $SiO_2-Al_2O_3$ BaO (цельзиановая К). Для изготовления такой К. обычно используют глину, каолин, тальк, карбонаты Ba, Li и Ca, MgO, минералы эвкриптит, сподумен, петалит, ашарит, трепел, известняк Применяют в произ-ве радиотехн деталей, теплообменников, огнеупоров, изоляторов авто- и авиасвечей и др

3 К на основе TiO_2, титанатов и цирконатов Ba, Sr, Pb, а также К на основе ниобатов и танталатов Pb, Ba, K и Na. Такая К. характеризуется высоким электрич сопротивлением, высокой диэлектрич. проницаемостью и применяется в электронике и радиотехнике.

4 К на основе MgO. Получают из магнезита, доломита, известняка, хромомагнезита, синтетич MgO, в качестве добавок используют CaO, Cr_2O_3, Al_2O_3 Магнезиальную К, содержащую 80% MgO, применяют для изготовления огнеупоров К из чистого MgO используют для произ-ва изоляторов МГД генераторов, иллюминаторов летательных аппаратов, в качестве носителей для катализаторов. Магнезиально-известковую (содержит более 50% MgO, 10% CaO), магнезитохромовую (60% MgO, 5–18% Cr_2O_3), хромомагнезитовую (40–60% MgO, 15–30% Cr_2O_3) и хромитовую (40% MgO, 25% Cr_2O_3) К. применяют для изготовления огнеупоров. К из хромитов La и Y используют в качестве высокотемпературных электронагревателей (выдерживают нагрев до 1750 °С), работающих в окислит. среде.

5. Шпинельная К. на основе ферритов гл. обр. Ni, Co, Mn, Ca, Mg, Zn. Обладает, как правило, ферромагн. св-вами и способна образовывать твердые р-ры замещения. Применяют такую К. для изготовления магнитопроводов, сердечников катушек и др. деталей в устройствах памяти и т. п.

6. К. на основе оксидов BeO, ZrO_2, HfO_2, Y_2O_3, UO_2 Химически стойка и термостойка Так, К. из BeO (бромеллитовая К), полученная спеканием BeO с добавками др оксидов (ок. 0,5%), напр. Al_2O_3, ZrO_2, обладает наиб теплопроводностью среди керамич. материалов и способна рассеивать нейтроны. Используют ее при изготовлении электровакуумных приборов, тиглей для плавки тугоплавких металлов, напр Pt, Be, Ti. В К из ZrO_2 обычно вводят стабилизаторы (Y_2O_3, CaO, MgO), образующие с ним твердые р-ры, применяют для изготовления высокотемпературных нагревателей, защитных обмазок, для изоляции индукторов высокочастотных печей и как конструкционную К.

К карбидной К относят карборундовую К., а также материалы на основе карбидов Ti, Nb, W. Все виды такой К обладают высокой электро- и теплопроводностью, огнеупорностью, устойчивостью в бескислородной среде (К на основе SiC, к-рая устойчива до 1500 °С в окислит. средах) Карборундовую К изготовляют из порошка SiC или обжигом C в Si. Она имеет высокий предел прочности при сжатии. Карбидную К. используют в качестве конструкц материалов, огнеупоров, для изготовления высокотемпературных нагревателей электрич печей и инструментов в металлообрабатывающей пром-сти (К на основе карбидов W, Ti, Nb).

К нитридной К. относят материалы на основе BN, AlN, Si_3N_4, (U, Pu)N, а также К., получаемую спеканием соед, содержащих Si, Al, O, N (по начальным буквам элементов, входящих в К, ее называют «сиалон»), или соед, содержащих Y, Zr, O и N Изготовляют такую К. спеканием порошков в атмосфере азота при давлении до 100 МПа, горячим прессованием при 1700–1900 °С. К. из Si_3N_4 получают реакц спеканием порошка Si в среде N_2, в этом случае обычно образуется пористая К Нитридная К характеризуется стабильностью диэлектрич св-в, высокой мех прочностью, термостойкостью, хим стойкостью в разл. средах Предел прочности при изгибе для К из BN составляет 75–80 МПа, для К. из AlN – 200–250 МПа, для К. из Si_3N_4 – до 1000 МПа Керамич. нитридные материалы применяют для изготовления инструментов в металлообрабатывающей пром-сти, тиглей для плавки нек-рых полупроводниковых материалов, СВЧ изоляторов и др К из Si_3N_4 – конструкц материал, заменяющий жаропрочные сплавы из Co, Ni, Cr, Fe

Среди силицидной К наиб распространена К из дисилицида Mo Она характеризуется малым электрич. сопротивлением (170–200 мкОм см), стойкостью в окислит. средах (до 1650 °С), расплавах металлов и солей. Изготовляется спеканием порошка $MoSi_2$ с добавками Y_2O_3 и др оксидов Применяют для изготовления электронагревателей, работающих в окислит средах.

Из чистых фторидов, сульфидов, фосфидов, арсенидов иек-рых металлов изготовляют оптическую К., при-

меняемую в ИК технике. При изготовлении К из глины и непластичного материала последний измельчают в шаровых мельницах, а глины с добавлением воды размалывают в стругачах или распускают в смесителях; полученные суспензии дозируют и сливают в смесительные бассейны. В зависимости от способа формования суспензию обезвоживают в фильтр-прессах или распылительных устройствах. Из порошков с влажностью до 12% по массе изделия формуют одним из видов прессования; при формовании масс с влажностью 15–25% последовательно используют раскатку, выдавливание, допрессовку, формование на гончарном круге и обточку. Из суспензий с влажностью 25–45% (литейных шликеров) изделия формуют литьем в гипсовые, пористые пластмассовые и металлич. формы. При изготовлении техн. К. литейный шликер приготовляют из непластичных порошков, добавляя в тонкомолотую смесь исходного сырья термопластичные в-ва (напр., парафин, воск), олеиновую к-ту и нек-рые ПАВ, изделия формуют всеми упомянутыми способами, в т ч вибропрессованием. Отформованные изделия подвергают сушке (в случае применения водорастворимой связки) или выжиганию орг. связки

Обжиг К. Сформованные изделия или предварительно спрессованные порошкообразные смеси исходных в-в подвергают обжигу – сложному процессу спекания, в результате к-рого создается материал определенного фазового состава и с заданными св-вами. Обжиг до получения прочного монолита (камневидного тела) проводят в спец. камерных, кольцевых или туннельных печах непрерывного действия. Т-ры обжига колеблются от 900 °С для строит. К. до 2000 °С для огнеупорной К. Для получения плотной К. с мелкими кристаллами используют также горячее прессование в твердых или эластичных формах (газостатич. прессование) и реакц. спекание.

Обычно изделия после обжига готовы к использованию; нек-рые виды К. дополнительно подвергают мех. обработке, металлизации, декорированию. Изделия из фарфора, фаянса и др. видов тонкой К. перед обжигом, как правило, покрывают глазурью, образующей при 1000–1400 °С стекловидный водо- и газонепроницаемый слой (см. *Глазурь*). Тонкостенные изделия перед глазурованием во избежание размокания в глазурной суспензии подвергают предварит. обжигу.

При изготовлении теплоизоляц. К. с высокой пористостью используют выгорающие добавки, на месте к-рых образуются поры, или керамич. волокна из алюмосиликатов, из к-рых по технологии асбестовых изделий и бумаги изготовляют пористые войлоки, шнуры, вату, ленты и т. п.

Лит Августиник А И, Керамика, 2 изд, Л, 1975, Стрелов К К, Мамыкин П С, Технология огнеупоров, 3 изд, М, 1978, Выдрик Г А, Соловьева Т В, Харитонов Ф Я, Прозрачная керамика, М, 1980, Балкевич В Л, Техническая керамика, 2 изд, М, 1984, Стрелов К К, Теоретические основы производства огнеупорных материалов, М, 1985

А С Власов

КЕРАТИ́НЫ (от греч. kéras, род. падеж kerátos – рог), структурные фибриллярные белки, состоящие из параллельных полипептидных цепей, имеющих конформацию α-спирали или β-структуры (структуры складчатого листа) – соотв α-К и β-К.

α-Кератины (часто их называют просто К.) – осн. тип белков, из к-рых образуются наружные защитные покровы позвоночных. На их долю приходится почти весь сухой вес волос, шерсти, перьев, рогов, ногтей, чешуи, копыт и черепашьего панциря, а также значит. часть сухой массы наружного слоя кожи. Не раств. в воде, водных р-рах к-т и щелочей, устойчивы к действию протеолитич. ферментов и гидролизу. Содержат в молекуле остатки всех аминокислот [в б. ч. аминокислотных остатков (—HNCHRCO—) R – неполярные группы] и отличаются от др. фибриллярных структурных белков (напр., коллагена) гл. обр. повыш. содержанием остатков цистеина.

Первичная структура полипептидных цепей α-К. (мол. м. от 10 тыс. до 50 тыс.) не имеет периодичности. Осн. структурный элемент α-К. млекопитающих протофибрилла (диаметр 2 нм), образованная тремя сплетенными (суперспирализованными) α-спиральными отрезками полипептидов с неспиральными участками на концах цепи. Нерастворимость, а также эластичность и др. мех. особенности α-К. обусловлены наличием многочисл. дисульфидных связей между полипептидными цепями. Самые прочные и жесткие α-К. (напр., в панцире черепах) содержат до 18% остатков цистеина.

Девять параллельно расположенных протофибрилл обвивают кольцевыми витками две другие протофибриллы, образуя микрофибриллу (диаметр 8 нм), с периодичностью 20 нм. Пучок микрофибрилл, окруженный аморфным матриксом, состоящим из глобулярных белков с высоким содержанием дисульфидных связей, образует макрофибриллу (диаметр 200 нм), к-рая заполняет веретенообразную клетку, ориентированную вдоль оси волокна. Разрыв дисульфидных связей между соседними α-спиральными участками (напр., при нагр. или действии восстановителей) приводит к диссоциации α-К. на отдельные полипептидные цепи. При растяжении протофибриллы переходят в неустойчивую для α-К. млекопитающих β-структуру (при этом длина их может увеличиться в 2 раза). Роговые покровы пресмыкающихся и птиц образованы α-К., включающими участки β-структуры и неупорядоченные области.

β-Кератины. Из β-К. наиб. изучены фиброин, выделяемый спец. железами гусениц шелкопрядов при завивке кокона, и паутина – вязкое выделение желез пауков и нек-рых др. паукообразных. Фиброин составляет осн. массу натурального шелкового волокна (ок. 60%).

β-К. отличаются от α-К. отсутствием поперечных дисульфидных связей между соседними полипептидными цепями. Последние обычно имеют антипараллельную ориентацию (см. *Белки*), к-рая стабилизируется водородными связями и гидрофобными взаимодействиями. Группы R аминокислотных остатков имеют сравнительно небольшие размеры. β-К. не раств. в воде, устойчивы к действию орг. р-рителей, разб. к-т и щелочей; их волокна более гибки, чем у α-К., но в отличие от последних не эластичны.

Мол. масса двух связанных между собой полипептидных цепей фиброина составляет ок. 365 тыс. Они содержат большое кол-во остатков глицина, аланина и серина (ок. 87% от всех аминокислотных остатков; каждый второй аминокислотный остаток – глицин); остатки цистеина и метионина отсутствуют. В полипептидной цепи преобладает повторяющаяся последовательность —Gly—Ser—Gly—Ala—Gly—Ala— (букв. обозначения см. в ст. *Аминокислоты*). Совместная укладка пар полипептидных цепей фиброина приводит к образованию вытянутого белкового комплекса, к-рый обволакивается др. белком – серицином (содержит ок. 40% остатков серина).

α-К., получаемый из отходов в мясной пром-сти, используют для получения прир. аминокислот.

Лит Ленинджер А, Основы биохимии, пер с англ, т 1, М, 1985, с 167–76

В В Баев.

КЕРМЕ́ЛЬ, см. *Термостойкие волокна.*

КЕРМЕ́ТЫ, композиц. материалы, содержащие металлы (или сплавы) и один или неск. видов керамики. По сравнению с исходными компонентами обладают улучшенными св-вами. Композиции, в к-рых присутствие керамики улучшает св-ва металла, называют дисперсноупрочненными К. или инфракерметами, композиции, в к-рых металл улучшает св-ва керамики, – ультракерметами.

В качестве керамич. составляющей в К. обычно используют оксиды Al, Be, Mg, Zr, Th, U, карбиды W, Ti, Ta, Nb, Cr, бориды Zr, Ti, в качестве металлической – тугоплавкие металлы (W, Mo и др.), металлы группы Fe, легкоплавкие металлы (Cu, Al, Mg). К керметам отиосят также твердые сплавы на основе Ni, Co и карбидов W, Ti, Ta, Mo, характеризующиеся высокой твердостью, прочностью, жаростойкостью и жаропрочностью.

При выборе исходных компонентов К. руководствуются принципами их хим., физ. и технол. согласования. Хим.

согласование предполагает отсутствие хим. взаимод. между керамич. и металлич. составляющими, физическое – отсутствие взаимного растворения при нагр. и необходимое сочетание св-в компонентов (коэф. теплового расширения, модуль упругости и др.), технол. согласование – близость т-р спекания керамич. и металлич. составляющих К., учет различия значений плотности компонентов, смачиваемость легкоплавким компонентом более тугоплавкого.

Для К. на основе оксидов чаще всего используют металлы, образующие оксиды, изоморфные основному оксидному компоненту К., и дающие взаимные твердые р-ры. В К. на основе карбидов используют металлы, не образующие карбидов или ограниченно растворяющие углерод; в К. на основе нитридов – металлы, не образующие устойчивых нитридов или ограниченно растворяющие азот.

Изделия из К. получают гл. обр. спеканием, а также пропиткой керамич. пористой заготовки расплавленным металлом, осаждением металлов из р-ров на пов-сти керамич. частиц и др. Исходные порошки получают измельчением (иногда совместно) в шаровых, вибрационных и др. мельницах, используя в качестве среды орг. жидкости. Для предупреждения расслоения порошков или суспензий вследствие различия плотностей металла и керамики в смесь вводят вязкие жидкости и разл. добавки. После высушивания порошки формуют прессованием, шликерным литьем, выдавливанием, прокаткой и т. п. Спекание К. в печах осуществляют в атмосфере инертного газа или в вакууме. На этой стадии стараются избегать окисления, азотирования или карбидизации металла и восстановления оксидов, а также диссоциации нитридов и карбидов.

По св-вам и применению различают: 1) высокотемпературные К., используемые для изготовления деталей газовых турбин, арматуры электропечей, в ракетной и реактивной технике и т. д. К этой группе К. относят, напр., материалы из Al_2O_3-Cr, $Al_2O_3-ThO_2-Cr-Mo$, Al_2O_3-W-Cr, а также большую группу К. на основе карбида Ti с Ni, Co, Cr, Mo, W, Al и их сплавами; 2) твердые износостойкие К., используемые для получения деталей, работающих на износ, а также в качестве режущих инструментов. К этой группе К. относят материалы на основе карбидов и нитридов Ti, Te, Hf и др.; 3) К., используемые в спец. областях техники, – в атомных реакторах (тепловыделяющие элементы и др. детали из композиций UO_2 Al, $MgO-Ni$, Al_2O_3-Cr), в электротехнике и электронной технике ($C-Cu$ для электрощеток, ThO_2-Mo или ThO_2-W для усиления эмиссионной способности катодов и др.), в тормозных устройствах (нек-рые фрикционные материалы, содержащие металлич. и неметаллич. компоненты – Cu, Fe, Ni, Co, Al_2O_3, SiO_2 и др.).

Лит.: Керметы, под ред. Дж. Тинклпо и У. Б. Крэндалла, пер. с англ., М., 1962; Балкевич В. Л., Техническая керамика, 2 изд., М., 1984.

А. С. Власов.

КЕРОСИ́Н (англ. kerosene, от греч. kērós – воск), смеси углеводородов, преим. C_9-C_{16} (выкипают в пределах 110–320 °С). Содержат примеси сернистых, азотистых или кислородных соединений. Окраска от бесцв. до светло-коричневой с голубым оттенком. В зависимости от хим. состава и способа переработки нефти, из к-рой получен К., в его состав входят: предельные алифатич. углеводороды 20–60%, нафтеновые 20–50%, бициклические ароматические 5–25%, непредельные до 2%. Чем выше т-ра конца кипения смесей, тем больше в них бициклич. углеводородов. Основные физ.-хим. св-ва К.: вязкость 1,2–4,5 $мм^2/с$ (при 20 °С), плотн. 0,78–0,85 $г/см^3$ (при 20 °С), т. всп. 28–72 °С, теплота сгорания 42,9–43,1 МДж/кг, КПВ 1,2–8,0% по объему.

Пром. произ-во К. впервые (1823) начато братьями Дубиниными в России на Сев. Кавказе в р-не Моздока (300 т/год; прежнее торговое назв. «фотоген»). К. получают (мировое произ-во в 1986 более 100 млн. т) гл. обр. атм. перегонкой нефти, при необходимости с послед. очисткой хим. реагентами, гидрированием или гидроочисткой. Ранее К. использовали только для осветит. нужд и в медицине. Совр. области применения: реактивное топливо (преим. авиационный К.); компонент жидкого ракетного топлива (окислитель – жидкий O_2 или HNO_3); производственно-технические (технический К.) и бытовые (осветительный К.).

Авиационный К., или *авиакеросин*, служит в двигателях летат. аппаратов не только топливом, но также хладагентом и применяется для смазывания деталей топливных систем. Поэтому он должен обладать хорошими противоизносными (характеризуют уменьшение изнашивания трущихся пов-стей в присут. топлива) и низкотемпературными св-вами, высокой термоокислит. стабильностью и большой уд. теплотой сгорания.

Технический К. (табл. 1) используют как сырье для пиролитич. получения этилена, пропилена и ароматич. углеводородов, в качестве топлива в осн. при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, как р-ритель при промывке механизмов и деталей. Деароматизированный путем глубокого гидрирования К. (содержит не более 7% ароматич. углеводородов) – р-ритель в произ-ве ПВХ полимеризацией в р-ре. В К., используемый в моечных машинах, для предупреждения накопления зарядов статич. электричества добавляют присадки, содержащие соли Mg и Cr.

Табл. 1. – ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕХНИЧЕСКОГО КЕРОСИНА

Показатель	Прямогонный	Гидроочищенный	Деароматизированный
Плотн. (при 20 °С), $г/см^3$	0,78–0,84	Не более 0,82	0,835–0,850
Фракционный состав, °С			
начало кипения, не выше		–	190
выкипает, % по объему			
10	110–180	130–180	—
90	240–275	240–275	—
98, не выше	300	280	320
Т. всп., °С, не ниже	28	35	70
Содержание			
S, % по массе, не более	1	0,12	0,015
смолы, мг на 100 $см^3$	40	12	—
Кислотное число, не более	4,5	0,5	

Осветительный К. применяют в осн. в обычных осветительных и калильных лампах и, кроме того, в качестве топлива в аппаратах для резки металлов и в бытовых нагреват. приборах, как р-ритель в произ-вах пленок и лаков, при пропитке кож и промывке деталей в электроремонтных и мех. мастерских. В случае использования по главному назначению качество этого К. определяется преим. высотой нескоптящего пламени (ВНП), а также т-рами вспышки и помутнения (т-ра выпадения кристаллов твердых углеводородов из К.; характеризует его работоспособность при сравнит. низкой т-ре окружающего воздуха), миним. содержанием S (К. должен сгорать без выделения вредных для человека продуктов) и цветом (см. выше; характеризует глубину его очистки).

ВНП определяет способность К. гореть в стандартной фитильной лампе (диаметр фитиля 6 мм) ровным белым пламенем без нагара и копоти; численные значения этого показателя входят (в мм) в обозначения марок К. (табл. 2). Существ. влияние на ВНП оказывают фракционный и хим.

Табл. 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСВЕТИТЕЛЬНОГО КЕРОСИНА

Показатель	КО-30	КО-25	КО-22	КО-20
Плотн (при 20 °С), $г/см^3$, не более	0,790	0,805	0,805	0,830
Фракционный состав, °С				
выкипает, % по объему, не менее				
20		200		
25	200	–	200	—
80	–	–	—	270
конец кипения, не выше	280	300	280	310
Т всп., °С, не ниже	48	40	40	40
Т помутнения, °С, не выше	–15	–15	–15	–12
Содержание S, % по массе, не более	0,003	0,003	0,003	0,003
Кислотное число, не более	1,3	1,3	1,3	1,3

состав К. Для предотвращения обугливания фитиля и засорения его пор смолами, нафтеновыми к-тами и др. (вследствие чего уменьшаются подача К. по фитилю и сила света) в высококачественном К должно быть макс. кол-во легких фракций. Поэтому в составе осветит. К. предпочтительны повыш. содержание предельных алифатич. углеводородов и пониженное – ароматических, что приводит к уменьшению нагара и копоти и увеличению ВНП. Повышению последней и улучшению иных эксплуатационных св-в К. способствует также его гидроочистка. ВНП и др. показатели качества осветительного К. связаны соотношением:

$$ВНП = 137 - 0.1223\rho - 0{,}0888T_{10} + 1131T_{50} - 0{,}0696T_{90} - 0{,}387A,$$

где ρ – плотность при 20 °С, кг/м^3; T_{10}, T_{50}, T_{90} – т-ры, при к-рых выкипает соотв 10, 50 и 90% по объему пробы; A – содержание в К ароматич. углеводородов, % по массе.

Лит Саблина З А, Состав и химическая стабильность моторных топлив, М, 1972, Товарные нефтепродукты Свойства и применение Справочник, 2 изд, под ред В М Школьникова, М, 1978, Гуреев А А, Фукс И Г, Лашхи В Л Химмотология, М, 1986, Химмотология ракетных и реактивных топлив, под ред А А Браткова, М, 1987 *А Ф Горенков*

КЕ́РРА ЭФФЕ́КТ, возникновение двойного лучепреломления в оптически изотропных в-вах в электрич. поле. Разность хода D световых лучей со взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации зависит от длины пути света l в в-ве, квадрата напряженности E электрич. поля и специфичной для каждого в-ва постоянной Керра B: $D = 2\pi BlE^2$. Постоянная Керра, отнесенная к 1 молю в-ва, K_m связана с главными полуосями α_i ($i = 1, 2, 3$) эллипсоида *поляризуемости* и компонентами вектора *дипольного момента* μ_i частицы (атома, молекулы, комплекса):

$$K_m = \frac{2\pi N_A}{9}\left[\frac{2}{45kT}\gamma^2 + \frac{1}{15k^2T^2}\left(\sum_i \mu_i^2\alpha_i - \mu^2\alpha\right)\right],$$

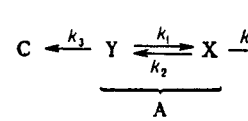
где T – т-ра, k – постоянная Больцмана, N_A – постоянная Авогадро, $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)/3$ – средняя поляризуемость, $\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2$ – квадрат дипольного момента, $\gamma^2 = [(\alpha_1 - \alpha_2)^2 + (\alpha_2 - \alpha_3)^2 + (\alpha_3 - \alpha_1)^2]/2$ – анизотропия поляризуемости. Молярные постоянные Керра имеют порядок 10^{-27} м$^5 \cdot$ Кл$^5 \cdot$ Дж$^{-2}$.

К. э. при известных дипольных моментах молекул позволяет определить параметры их эллипсоидов поляризуемости. К. э. используют для установления конфигурации и конформации молекул, исследования внутримол. взаимод. путем сравнения экспериментально определенных постоянных Керра с вычисленными значениями для разл. пространственных структур на основании аддитивной схемы, а также как метод физ.-хим. изучения жидких смесей и р-ров – для обнаружения и количеств. описания комплексообразования и др. *межмолекулярных взаимодействий*. В технике К э применяют для модуляции света.

Открыт Дж Керром в 1875.

Лит. Верещагин А Н, Поляризуемость молекул, М, 1980, Преждо В В, Хащина М В, Замков В А, Электрооптические исследования в физике и химии, Харьков, 1982, Вукс М Ф, Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред, Л, 1984 *А Н Верещагин.*

КЁРТИНА – ГА́ММЕТА ПРИ́НЦИП: для системы быстро взаимопревращающихся конформеров, реагирующих по схеме



(X, Y – разл. конформеры одного и того же соед. A; B и C – конечные продукты; k_1, k_2, k_3, k_4 – константы скорости р-ций, причем k_1, $k_2 \gg k_3$, k_4), соотношение конечных концентраций образовавшихся продуктов зависит только от величины энергетич. барьера, разделяющего конформеры и продукты. Две эквивалентные мат. формулировки К.–Г. п. даны ниже:

$$[C]/[B] = \exp(-G_c^{\neq}/RT)/\exp(-G_B^{\neq}/RT)$$

$$[C]/[B] = K_p \cdot k_3/k_4$$

В ф-лах $G_B^{\neq}$ и $G_c^{\neq}$ – своб. энергии переходных состояний, ведущих к продуктам B и C соотв; K_p – константа конформац. равновесия, определяемая ур-нием $K_p = [Y]/[X] = k_1/k_2$; [B], [C], [X], [Y] – концентрации соотв. соед. B, C, X, Y

В случае медленного конформац. превращения (k_1, $k_2 \ll k_3$, k_4) наблюдается т наз. конформац. контроль р-ции (см. *Конформационный анализ*).

К.–Г. п. широко используется для трактовки реакц. способности в-в, являющихся смесями конформац. изомеров.

Принцип развит Д. Кёртином и А Гамметом в 1950.

Лит Илиел Э, Стереохимия соединений углерода, пер с англ, М, 1965, Zefirov N S., «Tetrahedron», 1977, v 33, N 20, p 2719–22, Seeman J I., «Chem. Rev», 1983, v 83, N 2, p 83–134 *Н С Зефиров*

КЕТАЛИ, см. *Ацетали и кетали.*

КЕТЕ́НЫ, орг. соед. общей ф-лы RR′C=C=O, содержащие систему кумулированных двойных связей C=C и C=O. Различают альдокетены (R = H, R′ – орг. радикал) и кетокетены (R и R′ – орг. радикал). Физ. св-ва К. представлены в таблице.

СВОЙСТВА КЕТЕНОВ

Соединение	Т пл, °С	Т кип, °С
Кетен CH_2=C=O*	–151	–56
Метилкетен CH_3CH=C=O	–80	
Диметилкетен $(CH_3)_2$C=C=O	–97,5	34
Диэтилкетен $(C_2H_5)_2$C=C=O		92
Дифенилкетен Ph_2C=C=O		146(11 мм рт ст)

* $\Delta H^0_{обр}$ – 47,729 кДж/моль.

К. раств. в эфире, ароматических и хлорированных алифатич. углеводородах.

ИК спектр имеет характеристич. полосы (в см$^{-1}$): 2200, 2080.

К. легко присоединяют нуклеоф. реагенты:

$$RR'C{=}C{=}O \xrightarrow{HY} RR'CHCOY$$

Y = OH, OOH, OR″, SR″, NR_2'', R″COO, PR_2'', AsR_2''

Аналогично протекает р-ция с минер. к-тами, а также с металлоорг. соед.; в последнем случае при гидролизе продуктов р-ции образуются соответствующие кетоны; напр.:

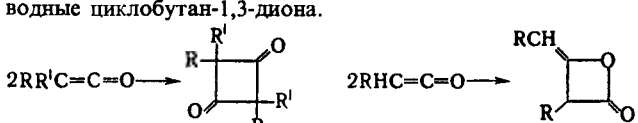
$$CH_2{=}C{=}O + H_3PO_4 \rightarrow CH_3COOP(O)(OH)_2$$

$$RR'C{=}C{=}O + R''MHal \rightarrow$$

$$\rightarrow RR'C{=}CR''(OMHal) \xrightarrow{H_2O} RR'CHCOR''$$

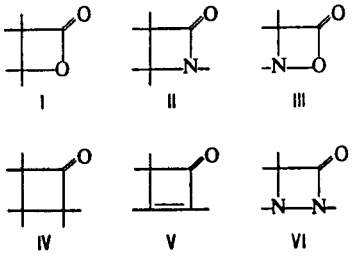
M = Mg, Hg, Cd

К. вступают в р-ции циклодимеризации с участием связей C=C и C=O. Кетен и альдокетены димеризуются в β-алкилиден-β-лактоны (дикетены), кетокетены – в производные циклобутан-1,3-диона.

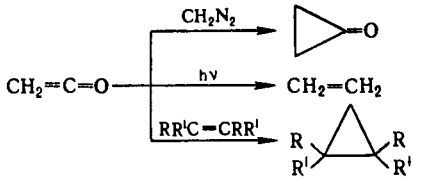


При циклодимеризации К. с соед., содержащими связи >C=O, >C=N–, –N=O, >C=C<, –C≡C–, –N=N–, образуются соотв. β-лактоны (ф-ла I), β-лак-

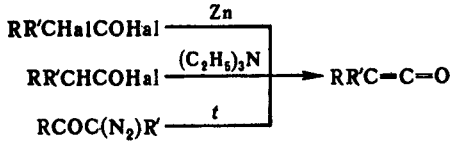
тамы (II), 1,2-оксазетидиноны (III), производные циклобутанона (IV), циклобутенона (V) и 1,2-диазетидинона (VI):



При р-ции кетена с диазометаном отщепляется азот и образуется циклопропанон (последний со второй молекулой диазометана превращ. в циклобутанон); при фотохим. разложении образуется карбен, к-рый димеризуется в этилен; при фотохим. р-ции с олефинами получаются циклопропаны:



Наиб. распространенные способы синтеза К.– дегалогенирование галогенангидридов α-галогенкарбоновых к-т, дегидрогалогенирование галогенангидридов к-т, содержащих атом водорода в α-положении, разложение диазокетонов (*Вольфа перегруппировка*), напр.:



В пром-сти К. получают пиролизом карбонильных соед., в частности кетен из CH_3COOH (при 700 °С в присут. триэтилфосфата), $(CH_3CO)_2O$ или ацетона. В лаб. условиях кетен получают пиролизом дикетена при 700–800 °С.

Металлоорг. производные К. получают взаимод. ацетатов Ag или Cu с $(CH_3CO)_2O$ в присут. пиридина, напр.:

$$CH_3COOM + (CH_3CO)_2O \rightarrow M_2C{=}C{=}O$$

M = Ag, Cu(I)

Эти производные – катализаторы окислительных процессов.

К. широко применяют для синтеза орг. соед; кетен – в качестве ацетилирующего агента для спиртов, аминов, енольных форм кетонов, напр. в произ-ве ацетатов целлюлозы, а также для получения нек-рых орг. реагентов, напр. изопропенилацетата, β-пропиолактона, уксусного ангидрида, дикетена.

По токсичности кетен приближается к фосгену. Для определения содержания его в воздухе применяют р-цию с гидроксиламином и превращение образующейся ацетилгидроксамовой к-ты в комплекс с Fe(III).

Лит Лейси Р Н, в кн Успехи органической химии, т 2, М, 1964, с 204 254, Физер Л, Физер М, Реагенты для органического синтеза, пер с англ, т 2, М, 1970, с 125 29, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 7, Tl 4, Stuttg, 1968, The chemistry of functional groups. The chemistry of ketenes, allenes and related compounds, ed. by S Patai, v 1 2, Chichester, 1980 *С И Завьялов.*

КЕТИМИНЫ, см. *Альдимины и кетимины.*

КЕТОАЛЬДЕГИДЫ, дикарбонильные соед, содержащие в молекуле альдегидную и кетонную группы. В зависимости от числа атомов С между оксогруппами различают 1,2-К. (α-К.), 1,3-К. (β-К.), 1,4-К. (γ-К.), 1,5-К. (δ-К.), 1,6-К. (ε-К.) и т. д.

По номенклатуре ИЮПАК, назв К производят от назв. соответствующих альдегидов, прибавляя префикс «оксо», обозначающий наличие кетонной группы. Напр., соед. CH_3COCHO наз. 2-оксопропаналь, C_6H_5COCHO – 2-фенил-2-оксоэтаналь, CH_3COCH_2CHO – 3-оксобутаналь; однако для этих альдегидов наиб. употребительны тривиальные назв.: соотв. метилглиоксаль (пировиноградный альдегид), фенилглиоксаль и ацетоуксусный альдегид (формилацетон).

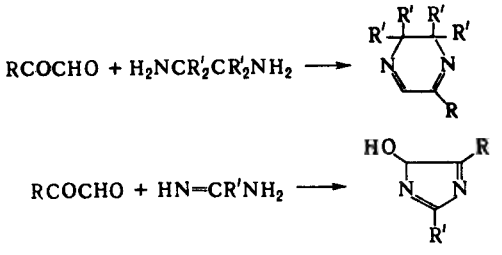
К.– жидкости или твердые в-ва, р-римые в воде и орг. р-рителях.

В ИК спектрах К. наиб. важные характеристич. полосы поглощения: для α-К.– в области частот 1730–1710 $см^{-1}$ ($\nu_{C=O}$), для β-К.– в области 1640–1540 $см^{-1}$ ($\nu_{=C\ -OH}$) и 1740–1720 $см^{-1}$ ($\nu_{CH=O}$), для γ-К.– в области 1725–1705 $см^{-1}$.

Для К. характерны все р-ции *альдегидов* и *кетонов* (напр., восстановление, окисление, взаимод. с металлоорг. соед., с $NaHSO_3$, получение монооксимов и диоксимов, гидразонов и др.). Специфич. хим. св-ва К. обусловлены взаимным расположением оксогрупп в молекуле. В α-К. RCOCHO эти группы особенно реакциноспособны. Простейший представитель ряда – метилглиоксаль CH_3COCHO – желтая, очень гигроскопичная, легко полимеризующаяся жидкость (т. кип. 72 °С, с разл.), к-рую можно хранить только в виде р-ра в закрытом сосуде. Является промежут. продуктом распада углеводов; в живых организмах ферментативным путем он легко превращ. в молочную к-ту. Для α-К. наиб. характерна внутримол. р-ция Канниццаро, приводящая к образованию α-гидроксикислот:

$$RCOCHO \xrightarrow{OH} RCH(OH)COOH$$

Метил- и фенилглиоксали вступают в р-цию типа бензоиновой конденсации: $2RCOCHO \xrightarrow{CN} RCOCH(OH)COCOR$ (где R = CH_3, C_6H_5). При взаимод. α-К. с 1,2-диаминами или амидинами образуются соотв. производные пиразина или имидазола:

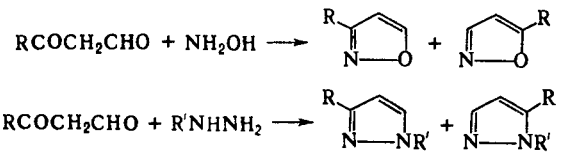


Для β-К. RCOCR′R″CHO характерна высокая реакц. способность группы CH_2(R′, R″ = H), расположенной между оксогруппами, вследствие повыш. кислотности ее атомов Н. Поэтому β-К. особенно склонны к замещению этих атомов и конденсации по группе CH_2. Повыш. кислотностью β-К. обусловлена также их легкая енолизация. Незамещенные в α-положении β-К. существуют в осн. в форме β-гидроксиметиленкарбонильных соед. (см. *Таутомерия*):

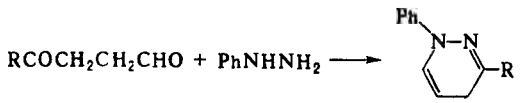
Альдо (R=Alk) *цис* – Форма *транс* – Форма

Они неустойчивы и очень легко тримеризуются с образованием производных бензола. Так, формилацетон CH_3COCH_2CHO мгновенно превращ. в 1,3,5-триацетил-

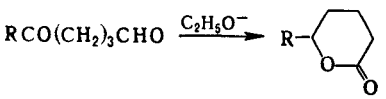
бензол. С гидроксиламином β-К. образуют производные изоксазола, а с гидразинами – производные пиразола:



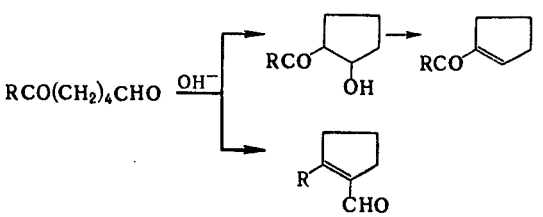
При взаимод. γ-К. $RCO(CR'R'')_2CHO$ с фенилгидразином получают производные N-фенилдигидропиридазина:



Под действием C_2H_5ONa δ-К. легко изомеризуются в δ-лактоны:



В присут. щелочи ε-К. циклизуются в 2-ацилциклопентанолы, 1-ацилциклопентены или в 2-алкил-1-формилциклопентены, к-рые используются для синтеза простагландинов и терпеноидов:



О методах синтеза К. см. *Дикарбонильные соединения.*

Качеств. определение: водные р-ры К. восстанавливают реактив Фелинга и аммиачный р-р $AgNO_3$. Для количеств. определения К. используют их производные по оксогруппам, напр. диоксимы, 2,4-динитрофенилгидразоны.

Метилглиоксаль используют в гистохимии ферментов (в фосфатном или какодиловом буферном р-ре) и в электронной микроскопии в качестве фиксатора ткани. Метилглиоксаль и моногидрат фенилглиоксаля (т. пл. 91 °С, т. кип. 97 °С/125 мм рт. ст.) – специфич. реагенты на аминокислоты, напр. глицин, аргинин. Оксим фенилглиоксаля (т. пл. 126–128 °С) – аналитич. реагент для обнаружения Co, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb и Pd.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т 2, М., 1982, с. 642–643.

Р. Я. Попова.

КЕТОКАРБО́НОВЫЕ КИСЛО́ТЫ, см. *Альдегидо- и кетокислоты.*

КЕТОКИСЛО́ТЫ, см. *Альдегидо- и кетокислоты.*

КЕТО́Н МАЛИ́НЫ [4-(*n*-гидроксифенил)-2-бутанон, оксифенилон, фрамбинон] *n*-$HOC_6H_4CH_2CH_2COCH_3$, мол. м. 164,21; бесцв. кристаллы с запахом и вкусом малины; т. пл. 83–84 °С, т. кип. 140–155 °С/0,5 мм рт. ст.; раств. в этаноле и маслах, плохо – в воде. Содержится в эфирном масле малины. Получают: конденсацией *n*-гидроксибензальдегида с ацетоном в присут. щелочи с послед. каталитич. гидрированием продукта конденсации; взаимод. фенола с метилвинилкетоном в присут. к-т; конденсацией *n-трет*-бутоксибензальдегида с ацетоном, каталитич. гидрированием продукта конденсации с послед. кислотным гидролизом. К. м. широко используют для придания запаха и вкуса малины пищ. эссенциям, а также для составления парфюм. композиций и косметич. отдушек. Т. всп. 165 °С, т. самовоспл. 195°; $ЛД_{50}$ 1,8 г/кг (крысы, перорально).

Л. А. Хейфиц.

КЕТО́НЫ, карбонильные соед., в к-рых группа C=O связана с двумя атомами С.

По номенклатуре ИЮПАК, назв. К. образуют путем присоединения к назв. соответствующих углеводородов суффикса «он» или к назв. радикалов, связанных с кетогруппой C=O, слова «кетон»; при наличии старшей группы кетогруппу обозначают префиксом «оксо». Напр., соед. $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_3$ наз. 3-гексаион или этилпропилкетон, соед. $CH_3COCH_2CH_2COOH$ – 4-оксопентановая к-та. Для нек-рых К. приняты тривиальные назв. (см. табл.).

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С	d_4^{20}	μ 10^{30} (бензол; 25 °С), Кл м
Пропаион CH_3COCH_3 (ацетон)	–94,6	56,1	0,7910	9,14*
2-Бутанон $CH_3COCH_2CH_3$ (метилэтилкетон)	–86,3	79,6	0,8054	9,47
2-Пентанон $CH_3CO(CH_2)_2CH_3$ (метилпропилкетон)	–77,8	102	0,8089	9,01*
3-Метил-2-бутанон $CH_3COCH(CH_3)_2$ (метилизопропилкетон)	–92	94–95	0,8050	9,21*
2-Гексанон $CH_3CO(CH_2)_3CH_3$ (метилбутилкетон)	–57	127	0,812	8,87**
Циклогексанон $CH_2(CH_2)_4CO$	–47	155	0,9470	9,34
Ацетофенон $C_6H_5COCH_3$	19 20	202	1,0281	9,87
4-Метил-3-пентен-2-он $(CH_3)_2C{=}CHCOCH_3$ (окись мезитила)	–53	129	0,858	9,47
2,6-Диметил-2,5-гептадиен-4-он (форон) $[(CH_3)_2C{=}CH]_2CO$	28	197,8	0,8850	7,87

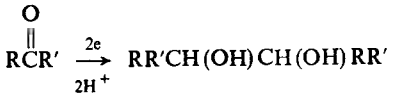
* При 22 °С. ** При 20 °С.

Особый класс циклич. ненасыщ. дикетонов – *хиноны.*

В ИК спектрах К. характеристич. полосы поглощения валентных колебаний группы C=O лежат в области частот ($\nu_{C=O}$) 1720–1700 $см^{-1}$ (алифатич. К.), 1820–1700 $см^{-1}$ (циклич. К.), причем $\nu_{C=O}$ возрастает с увеличением напряженности цикла. При сопряжении группы C=O с кратными связями или арилом $\nu_{C=O}$ снижается на 20–40 $см^{-1}$. Хим. сдвиги протонов α-метиленовых групп К. в спектрах ПМР находятся в области 2–3 м. д., а метиленовой группы, соседней с двумя карбонилами (для дикетонов), – в области 3–4 м. д.; хим. сдвиги группы $^{13}C{=}O$ в спектрах ЯМР ^{13}C лежат в области 200–220 м. д. Электронные спектры К. содержат типичные полосы с $\lambda_{макс}$ 270–300 нм (ε 15–20), отвечающие $n \to \pi$-переходу. Для сопряженных моно-, ди- и полиеновых К. наиб. характерны полосы поглощения в области $\pi \to \pi^*$-переходов, $\lambda_{макс}$ 200–300 нм (ε 10 000 и выше). В масс-спектрах К. имеются пики, соответствующие α-разрыву молекулы К., причем предпочтительно отщепляется бо́льшая алкильная группа. Так, масс-спектры алифатич. метилкетонов содержат наиб. интенсивный пик с m/z 43 ($CH_3C{\equiv}O^+$). Для метилкетонов характерен также β-разрыв мол. иона с миграцией Н от γ-атома С (перегруппировочный пик с m/z 58).

По степени окисленности К., как и альдегиды, занимают промежут. положение между спиртами и к-тами, что во многом определяет их хим. св-ва. К. восстанавливаются до вторичных спиртов гидридами металлов, напр. $LiAlH_4$ или $NaBH_4$, водородом (кат.– Ni, Pd), изопропанолом в присут

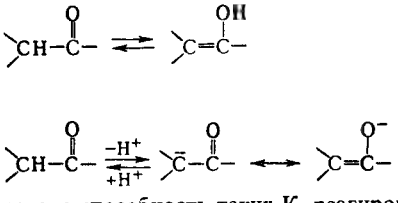
алкоголята Al (р-ция Меервейна – Понндорфа – Верлея). При восстановлении К. натрием или электрохимически (катодное восстановление) образуются пинаконы:



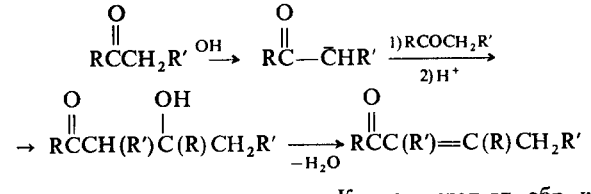
При взаимод. К. с амальгамированным Zn и конц. HCl (р-ция Клемменсена) или с гидразином в щелочной среде (р-ция Кижнера – Вольфа) группа C=O восстанавливается до CH_2.

В отличие от альдегидов, многие К. устойчивы при хранении к действию O_2. К., содержащие α-метиленовую группу, окисляются SeO_2 до 1,2-дикетонов более энергичными окислителями, напр. $KMnO_4$ – до смеси карбоновых к-т (см. *Попова правило*). Циклич. К. при взаимод. с HNO_3 или $KMnO_4$ подвергаются окислит. расщеплению цикла, напр. из циклогексанона образуется адипиновая к-та. Линейные К. окисляются надкислотами до сложных эфиров, циклические – до лактонов (р-ция Байера – Виллигера).

К., содержащие α-атомы H, относятся к CH-кислотам средней силы (pK_a 10–20). Для них характерно превращ. в *енолы* или *енолят-анионы*:



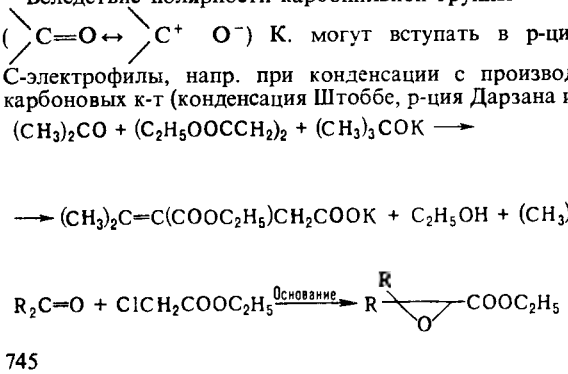
На этом основана способность таких К. реагировать как C- или O-нуклеофилы. Концентрация енольной формы зависит от строения К. и составляет (в %): 0,0025 (ацетон), 2 (циклогексанон), 80 (ацетилацетон). Енолизация катализируется к-тами и основаниями. К. образуют продукты замещения α-атомов H при галогенировании действием Br_2, N-бромсукцинимидом, SO_2Cl_2, при тиилировании дисульфидами. При алкилировании и ацилировании енолятов К. образуются либо продукты замещения α-атомов H в К., либо O-производные енолов. Большое значение в орг. синтезе имеют альдольная и кротоновая конденсации, напр.:



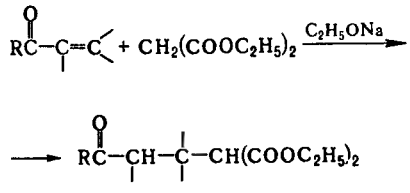
При конденсации с альдегидами К. реагируют гл. обр. как CH-кислоты, напр. из К. и CH_2O в присут. основания получают α,β-ненасыщенные К.:

$$RCOCH_3 + CH_2O \rightarrow RCOCH{=}CH_2 + H_2O$$

Вследствие полярности карбонильной группы ($\rangle C{=}O \leftrightarrow \rangle C^+ \ O^-$) К. могут вступать в р-ции как C-электрофилы, напр. при конденсации с производными карбоновых к-т (конденсация Штоббе, р-ция Дарзана и т. п.):



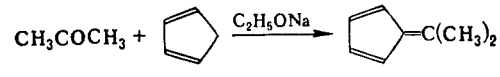
Особенно легко нуклеоф. атаке подвергаются α,β-непредельные кетоны, но в этом случае атакуется двойная связь (р-ция Михаэля), напр.:



При взаимод. с илидами P (алкилиденфосфоранами) К. обменивают атом O на алкилиденовую группу (р-ция Виттига):

$$R_2C{=}O + Ph_3P{=}CHR' \rightarrow R_2C{=}CHR' + Ph_3PO$$

С циклопентадиеном К. образуют фульвены, напр.:

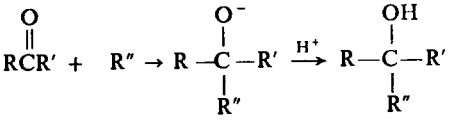


При конденсации К. с гидроксиламином получаются кетоксимы $R_2C{=}NOH$, с гидразином – гидразоны $R_2C{=}N{-}{-}NH_2$ и азины $R_2C{=}N{-}N{=}CR_2$, с первичными аминами – Шиффовы основания $R_2C{=}NR'$, со вторичными аминами – *енамины*. К. способны присоединять по карбонильной группе воду, спирты, бисульфит Na, амины и др. нуклеофилы, хотя эти р-ции протекают не так легко, как в случае альдегидов.

Поскольку в спиртовых р-рах равновесие между К. и его полукеталем сильно смещено влево, получить кетали из К. и спиртов трудно:

$$RCOR' + R''OH \rightleftarrows RR'C(OH)OR''$$

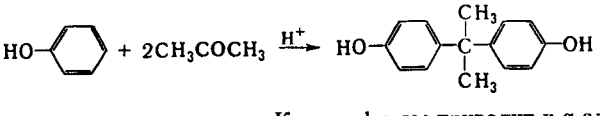
Для этой цели используют р-цию К. с эфирами ортомуравьиной к-ты. К. взаимод. с C-нуклеофилами, напр. с литий-, цинк- или магнийорг. соед., а также с ацетиленами в присут. оснований (р-ция Фаворского), образуя третичные спирты:



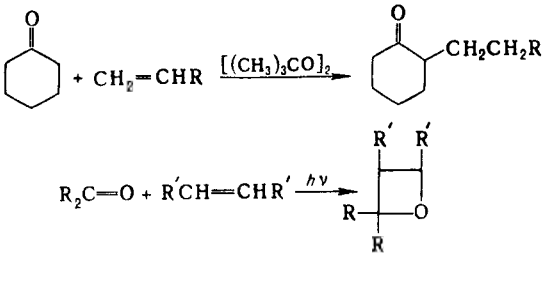
В присут. оснований к кетонам присоединяется HCN, давая α-гидроксинитрилы (циангидрины):

$$R_2C{=}O + HCN \rightarrow R_2C(OH)CN$$

При катализе к-тами К. реагируют как C-электрофилы с ароматич. соед., напр.:



Гомолитич. присоединение К. к олефинам приводит к α-алкилзамещеиным К., фотоциклоприсоединение к оксетаиам, напр.:



К. играют важную роль в метаболизме в-в в живых организмах. Так, убихинон участвует в окислит.-восстановит. р-циях тканевого дыхания. К соед., содержащим кетонную группу, относятся нек-рые важные моносахариды (D-фруктоза и др.), терпены (ментон, карвон), компоненты эфирных масел (камфора, жасмон), прир. красители (индиго, ализарин, флавоны), стероидные гормоны (кортизон, прогестерон).

Общие пром. методы синтеза К.– каталитич. окисление насыщ. углеводородов и олефинов кислородом, а также дегидрирование и окислит. дегидрирование вторичных спиртов. К. синтезируют также окислит. расщеплением третичных 1,2-гликолей действием $Pb(OCOCH_3)_4$ или HIO_4, пиролизом Са- или Ва-солей карбоновых к-т, пропусканием паров к-т над оксидами Со или Th, взаимод. эфиров или ортоэфиров карбоновых к-т и ацилгалогенидов с реактивами Гриньяра или кадмийорг. соед., ацилированием ароматич. соед. (р-ция Фриделя–Крафтса), гидролизом геминальных дигалогенидов и др.

К. применяют как р-рители, экстрагенты, для синтеза полимеров, пестицидов, стабилизаторов, фотоматериалов, лек. и душистых в-в и др. См. также *Ацетон, Ацетофенон, Бензофенон, Метилизобутилкетон, Метилэтилкетон, Циклогексанон* и др.

О специфич. св-вах дикетонов см. *Дикарбонильные соединения.*

Лит. Бюлер К., Пирсон Д., Органические синтезы, пер. с англ., ч. 2, М., 1973; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 570–692, 765–847; The chemistry of the carbonyl group, v 1, ed. by S. Patai, L. N.Y. Sydney, 1966; там же, v. 2, ed. by J. Zabicky, L., 1970; Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 7/2a, 2b, 2c Ketone (Tl 1 3), 4 Aufl., Stuttg., 1973 77.

М. Г. Виноградов.

КИБЕРНЕ́ТИКА в химической технологии (от греч. kybernētikḗ - искусство управления), раздел науки о связях процессов и явлений в химико-технол. системах и управлении ими. Предмет исследования – хим. объекты и их совокупности, хим. произ-ва, стратегия изучения – системный анализ, научный метод мат. моделирование, ср-ва реализации ЭВМ. К. позволяет получать конкретные количеств. результаты, анализировать и синтезировать (разрабатывать) *химико-технологические системы* (ХТС) с заданными св-вами, прогнозировать их оптим. функционирование (см. *Оптимизация*) и создавать алгоритмы управления процессами.

ХТС включает: собственно хим. процессы, аппарат или группу аппаратов для проведения этих процессов, ср-ва контроля и управления процессами и связи между ними. Совокупность этих элементов и связи между ними образуют структуру ХТС. Функционирование ее может оцениваться совокупностью показателей (количественных, качественных, материальных, энергетических, экономических, экологических и т. д.), каждый из к-рых существенно зависит от организации данной ХТС, состава входящих в нее процессов, технол. совершенства отдельных стадий и др. Взаимод. системы с окружающей средой в общем случае описывается двумя группами переменных: входными и выходными. Последние определяют показатели работы ХТС и отражают ее р-цию на воздействия окружающей среды, к-рые проявляются в изменениях входных переменных, характеризующих, напр., кол-во перерабатываемого сырья, его состав, термодинамич. св-ва. Любые незапрограммированные изменения входных переменных, вызывающие изменения показателей функционирования системы, рассматриваются как возмущения, чаще всего нежелательные. Компенсация их и поддержание параметров режима работы ХТС в заданных пределах осуществляются целенаправленным изменением особой части входных переменных управляющих воздействий.

Стратегия анализа и построение математических моделей процессов и систем. Для изучения существующих и разрабатываемых ХТС применяют стратегию системного анализа, в соответствии с к-рой производится декомпозиция (расчленение) исходной сложной системы на ряд подсистем меньшей сложности т наз технол. операторов При этом каждая из подсистем может рассматриваться как самостоят. система, а окружающая ее среда включает остальные подсистемы. Количеств. связь выходных переменных с входными, возмущающими и управляющими воздействиями представляет собой т. наз. функциональный оператор, или мат. модель ХТС, и отображается системой ур-ний, наз. мат. описанием изучаемого объекта. Осн. прием его построения – т. наз. блочный принцип, согласно к-рому после установления набора элементарных процессов каждый из них исследуется отдельно (по блокам) в условиях, максимально приближенных к существующему или предполагаемому режиму эксплуатации объекта моделирования. В результате каждому элементариому технол. оператору ставится в соответствие элементарный функциональный оператор, описывающий его св-ва.

Согласно стратегии системного анализа, в К. вначале анализируется гидродинамич. часть общего технол. оператора – основа будущей модели. Эта часть оператора характеризует поведение т. наз. холодного объекта (напр., хим. реактора), т.е. объекта, в к-ром отсутствуют физ.-хим. превращения. Вначале анализируется структура потоков в объекте и ее влияние на процессы переноса и перемешивания компонентов потока. Изучаемые на данном этапе закономерности, как правило, линейны и описываются линейными дифференц. ур-ниями. Результаты анализа представляются обычно в виде системы дифференц. ур-ний с найденными значениями их параметров. Иногда для описания процессов не удается использовать мат. аппарат детерминированных (изменяющихся непрерывно по вполне определенным законам) ур-ний. В таких случаях применяют статистико-вероятностное (стохастич.) описание в виде нек-рых ф-ций распределения св-в процесса (ф-ции распределения частиц в-в по размерам, плотности и др., напр. при псевдоожижении; ф-ции распределения элементов потока по временам пребывания в аппаратах при диффузии или теплопереносе и т. д.; см. также *Трассёра метод*). Далее анализируется кинетика хим. р-ций и фазовых переходов в условиях, близких к существующим условиям эксплуатации объекта, а также скорости массо- и теплопередачи и составляются соответствующие элементарные функциональные операторы. Кинетич. закономерности хим. превращений, массообмена и фазовых переходов обычно служат осн. источниками нелинейности (р-ции порядка, отличного от нуля и единицы, нелинейные равновесные соотношения, экспоненциальная зависимость кинетич. констант от т-ры и т. п.) в ур-ниях мат описания объекта моделирования.

Мат. описание формируется объединением полученных на предшествующих этапах системного анализа функциональных операторов в единую систему ур-ний. Решение системы ур-ний мат. описания для заданной совокупности значений входных переменных (постоянных и изменяющихся во времени) и составляет основу мат моделирования, позволяющего исследовать св-ва объекта путем численных экспериментов на его мат. модели. Последняя дает возможность прогнозировать поведение объекта при изменениях входных переменных, решать задачи оптим. выбора конструктивных характеристик (проектирование), синтезировать системы управления, обеспечивающие заданные показатели его функционирования. При этом важное значение имеет выбор алгоритма (программы) решения системы ур-ний мат. описания т наз. алгоритма моделирования. Как правило, мат. описание реальных объектов оказывается настолько сложным, что для реализации мат. моделирования необходимо использовать достаточно мощные ср-ва вычислит. техники. Поэтому разработка эффективных алгоритмов моделирования основа развития систем *автоматизированного проектирования* и *автоматизированного управления* для разл. химико-технол. процессов.

Идентификация мат. моделей объектов. Любая мат. модель лишь приближенное подобие объекта моделирования. Поэтому она дает только приближенные оценки показателей его функционирования. В последовательности этапов мат моделирования эти различия выявляются на

этапе установления адекватности (соответствия) модели объекту, или ее идентификации. Результаты проверки адекватности могут оказаться неудовлетворительными, что потребует существенно изменить задачу, начиная с ее постановки. Адекватность модели объекту оценивается лишь при наличии эксперим. данных, полученных на объекте моделирования, с помощью т. наз. критерия адекватности; последний оценивает отклонения (рассогласование) опытных и расчетных значений соответствующих переменных объекта и модели. Конкретный вид критерия адекватности зависит от объема, состава и точности имеющихся опытных данных, типа модели, св-в объекта и т. д. Напр., для линейных по параметрам моделей широко применяется статистич. критерий Фишера (см. *Обработка результатов эксперимента, Планирование эксперимента*); для нелинейных моделей чаще используются т. наз. квадратичные оценки рассогласования указанных эксперим. ($y_{эксп}$) и расчетных ($y_{расч}$) значений переменных, напр., в след. форме:

$$P = \sum_{i=1}^{n} \beta_i (y_{i,эксп} - y_{i,расч})^2,$$

где β_i – т. наз. весовые коэф., с помощью к-рых учитываются значимость и точность отдельных измерений при общем числе их точек n. Поскольку в критерий адекватности входят расчетные значения переменных, его величина зависит от параметров модели. Это часто используется для т. наз. корректировки мат. модели по эксперим. данным, полученным на объекте моделирования. При этом решается задача минимизации критерия, в к-рой искомыми являются корректируемые значения параметров. Данный прием применяется также в т. наз. адаптивных моделях, в к-рых используются настроечные параметры для приведения в соответствие модели и объекта с изменяющимися характеристиками.

Обратная связь как осиова управления. Важнейшее понятие кибернетики – обратная связь, к-рая проявляется в обратном влиянии на процесс его собственного действия. Различают два вида обратной связи: положительную (усиливающую), напр. при тепловой неустойчивости хим. реактора, и отрицательную (ослабляющую), напр. при истечении жидкости из емкости под действием гидростатич. напора. В первом случае любое малое изменение т-ры в реакц. зоне приводит к такому резкому изменению тепловыделения, что р-ция либо угасает, либо переходит в режим с чрезмерным разогревом; во втором случае с увеличением притока в емкость жидкости уровень ее повышается, что автоматически вызывает увеличение стока, и наоборот.

В технике обратная связь используется для автоматич. управления процессом, причем сигнал с выхода системы применяется для формирования управляющих воздействий. Пример – система управления хим. реактором, обеспечивающая соответствующее изменение теплосъема при изменении в зоне р-ции т-ры для поддержания заданного ее значения; датчик т-ры в реакторе связан через регулятор с исполнит. органом, управляющим расходом теплоносителя.

В системах управления, построенных с использованием микропроцессорной техники, применяются также мат. модели управляемых объектов, что позволяет прогнозировать поведение объекта и вырабатывать управляющие воздействия, обеспечивающие его функционирование с заданными показателями при изменяющихся внеш. условиях.

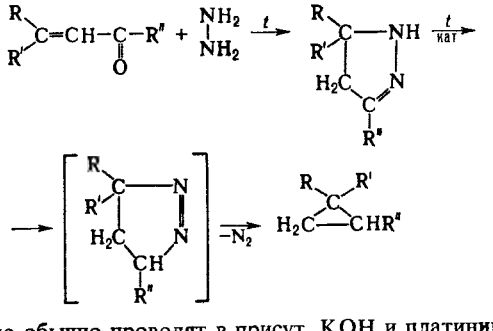
Анализ процессов в систем как объектов автоматического управлеиии. Исследованне как существующих, так и проектируемых химико-технол. процессов и их совокупности, химико-технол. схем или систем как объектов управления осуществляется в такой последовательности: 1) система представляется в виде отдельных элементов или подсистем, к-рые отвечают отдельным аппаратам либо группам аппаратов, объединенных функциональными связями; 2) формулируется задача управления системой, 3) выявляются входные, выходные и управляемые переменные, возмущающие и управляющие воздействия как для каждой из подсистем, так и для системы в целом; 4) составляется мат. описание динамич. поведения отдельных подсистем и всей системы; 5) анализируются характеристические св-ва (напр., чувствительность, управляемость, помехозащищенность, устойчивость) системы как объекта управления.

При исследовании типовой ХТС как объекта автоматич. управления каждый ее элемент представляется в виде имеющего входы и выходы многомериого технол. оператора, к-рый в значит. степени подвержен измеряемым и неизмеряемым возмущениям, локализуемым с помощью управляющих воздействий. Отдельные технол. операторы взаимод. благодаря наличию между ними определенных технол. и информац. связей, к-рым отвечают материальные, энергетич. и информац. потоки. При этом эффективиость функционирования и качество управления можно повысить как путем улучшения показателей качества работы технол. операторов и управления ими (интенсификация технол. режимов, переход к предельным режимам работы операторов по нагрузке и создание соответствующих систем автоматизир. управления), так и изменением связей между существующими в системе операторами и введением дополнит. операторов и новых связей.

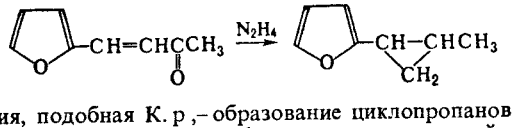
Лит Кафаров В В, Ветохин В Н, Основы построения операционных систем в химической технологии, М, 1980, Ицкович Э Л, ЭВМ в системе управления предприятиями, М, 1980, Перов В Л, Егоров А Ф, Хабарин А Ю, Управление химико-технологическими системами, М, 1981, Кафаров В В, Кибернетика в химической технологии, М, 1984 Кафаров В В, Методы кибернетики в химии и химической технологии, 4 изд, М, 1985, Эберт К, Эдерер Х, Компьютеры Применение в химии, пер с нем, М, 1988

В В Кафаров

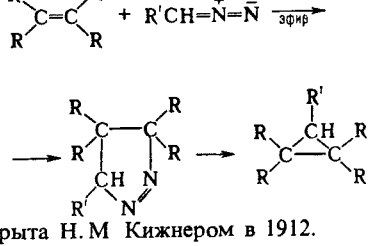
КИ́ЖНЕРА РЕА́КЦИЯ, получение замещенных циклопропанов термич. расщеплением пиразолинов, образующихся при взаимод. α,β-ненасыщенных альдегидов или кетонов с гидразином:



Р-цию обычно проводят в присут. KOH и платинированной глины или асбеста при 200–230 °С В качестве катализаторов также могут применяться Na_2HPO_4, хинолин, триэтаноламин. Общий выход циклопропанов 50–70%. По К. р. можно получать циклопропаны, содержащие алифатич., ароматич., алициклич. и гетероциклич. заместители, напр.:



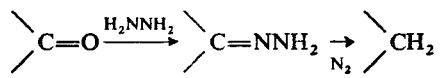
Р-ция, подобная К. р ,– образование циклопропанов в результате присоединения алифатич. диазосоединений к олефинам с послед. термич расщеплением образовавшихся пиразолинов (р-ция Бухнера):



Р-ция открыта Н. М Кижнером в 1912.

Лит Гетероциклические соединения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ, т 5, М, 1961, с 61, 83, Jones W M, Wun-Ten Tai «J Org Chem», 1962, v 27, N4, p 1324 28; Jarboe C H, в кн · Pyrazoles. Pyrazolines. Indasoles and condensed rings, ed. by A. Weissberger, N. Y., 1967, p 209 *К В. Вацуро*

КИ́ЖНЕРА – ВО́ЛЬФА РЕА́КЦИЯ, восстановление карбонильной группы альдегидов или кетонов в метиленовую превращением их в гидразоны и разложением последних в присут. сильных оснований



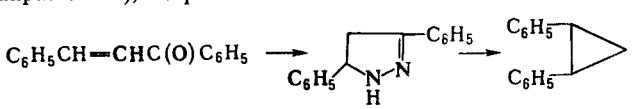
Разложение гидразонов можно осуществлять в среде спирта под давлением при 180–200 °С в присут. C_2H_5ONa, NaOH или KOH; нек-рые гидразоны (напр., моногидразон бензила) разлагаются при нагр в отсутствие основания. Иногда для осуществления р-ции достаточно нагревания гидразона с избытком гидразингидрата или кипячения с водным р-ром щелочи. Помимо щелочи в качестве катализатора применяют Pt, Pd или Ni. Высококипящие р-рители (обычно спирты или гликоли) позволяют осуществить р-цию при атм. давлении. В ДМСО процесс идет при комнатной т-ре. Препаративно К.–В. р. особенно удобно осуществлять нагреванием карбонильного соед., гидразингидрата и щелочи в ди- или триэтиленгликоле с одновременной отгонкой летучих продуктов (воды и избытка гидразина) и послед. кипячением (т. наз. модификация Хуанг–Минлона).

К.–В. р. применима ко мн. альдегидам и кетонам, в т. ч. к содержащим разл. функц. группы, напр.:

$$n\text{-}C_6H_5OC_6H_4C(O)CH_2CH_2COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow n\text{-}C_6H_5OC_6H_4(CH_2)_3COOH\ (95\%)$$

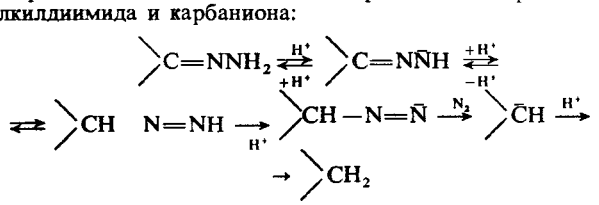
В отличие от *Клемменсена реакции* К.–В. р. можно использовать для восстановления соед., к-рые разлагаются к-тами. Карбонильные группы, экранированные очень объемистыми заместителями, в условиях К.–В. р. не восстанавливаются.

Иногда при К.–В. р. помимо карбонильной затрагиваются и др. функц. группы, напр. нитрогруппа восстанавливается в аминогруппу. Гидразоны α-гидрокси- или α-аминокетонов часто превращ. в олефины. Ненасыщ. карбонильные соед. образуют олефины или замещенные циклопропаны (через пиразолины), напр.:



Побочные процессы при К.–В. р.–образование азина и восстановление карбонильного соед. до спирта. Они подавляются при использовании избытка гидразина и удалении воды из реакц. среды.

Предполагаемый механизм К.–В. р. включает образование алкилдиимида и карбаниона:

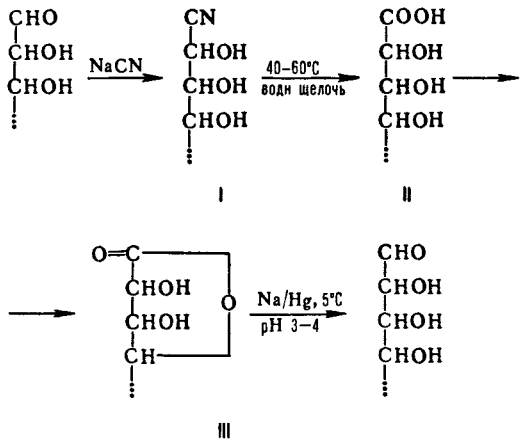


К. В. р. (обычно модификацию Хуанг–Минлона) широко используют в лаб. практике

Возможность восстановления гидразонной группировки до метиленовой впервые показана Т. Курциусом в 1891. Применение этого превращения на мн. примерах и разработку эксперим. условий р-ции осуществили Н. М. Кижнер в 1911 и Л. Вольф в 1912.

Лит. Бюлер К, Пирсон Д, Органические синтезы, пер с англ, ч 1, М, 1973, с 10 14, Общая органическая химия, пер с англ т 1, М, 1981, с 131 33, там же, т 3, М, 1982, с 510 *Е М Рохлин*

КИЛИА́НИ – ФИ́ШЕРА РЕА́КЦИЯ (цианогидриновый синтез альдоз), удлинение углеродной цепи альдоз на одно гидроксиметиленовое звено. Протекает через стадии превращения альдозы в цианогидрины, гидролиза последних в альдоновые к-ты и восстановления их лактонов, напр.:



Присоединение группы CN приводит к смеси эпимерных цианогидринов (ф-ла I), соотношение к-рых зависит от строения исходной альдозы и условий проведения р-ции, в частности pH среды и присутствия добавок солей. Цианогидрины обычно получают взаимод. альдоз с водными р-рами NH_4CN при pH 9,0–9,1 или по р-ции альдоз с водным р-ром NaCN на холоду в присут. $CaCl_2$, $BaCl_2$, NH_4Cl или без них. В первом случае наблюдается предпочтительное образование цианогидринов с *транс*-расположением групп OH при атомах C-2 и C-4. Цианогидрины м. б. также получены взаимод. альдоз с р-рами HCN в абс. пиридине или ДМФА в присут. триэтиламина

Гидролиз цианогидринов протекает в течение неск. часов при 50–80 °С в водных р-рах Na_2CO_3, $Ba(OH)_2$ или $Ca(OH)_2$. При послед. подкислении р-ром H_2SO_4 или обработке катионитами получаются альдоновые к-ты (II), самопроизвольно превращающиеся в лактоны (III). Разделение образующихся эпимеров альдоновых к-т обычно проводят хроматографически, а также дробной кристаллизацией их солей, лактонов, амидов или фенилгидразидов.

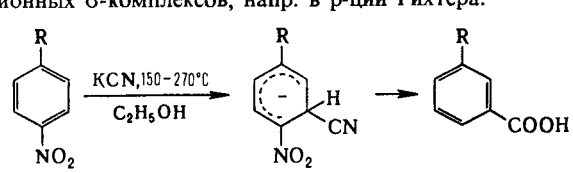
Превращ. лактонов в альдозы осуществляют действием амальгамы Na в водных р-рах в присут. катионита (pH 3,0–3,5, т-ра $\leqslant 5$ °С); электролитич. восстановлением на ртутном катоде; каталитич. гидрогенолизом над PtO_2; действием $NaBH_4$ в водных р-рах (pH 3–4).

К.–Ф. р. разработана на основе работ Г. Килиани, изучавшего присоединение HCN к альдозам и гидролиз цианогидринов (1885–89), и Э. Фишера по восстановлению альдонолактонов с помощью амальгамы Na (1889–95).

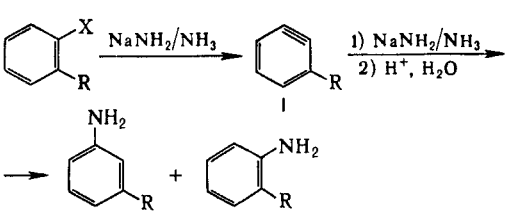
Лит Химия углеводов, М, 1967, Степаненко Б Н, Химия и биохимия углеводов Моносахариды, М, 1977, с 119, Webber J M, в кн Advances in carbohydrate chemistry, v 17, N Y, 1962, p 15 63 *Н Э Нифантьев*

КИНЕ́-ЗАМЕЩЕ́НИЕ, замещение в ароматич. ряду, при к-ром входящая группа вступает в соседнее к уходящей группе положение.

К наиб. распространенному случаю К.-з. относятся р-ции, протекающие с образованием в качестве интермедиатов анионных σ-комплексов, напр. в р-ции Рихтера:



К.-з – одно из направлений в р-циях с участием дегидробензолов (ф-ла I):



При этом обычно наблюдается образование смеси продуктов К-з и *ипсо-замещения*, соотношение к-рых зависит от используемого реагента и заместителя в бензольном кольце Так, в последней р-ции соотношение продуктов кине- и ипсо-замещения (соотв *мета-* и *орто*-изомеров) в зависимости от природы R составляют 85 15 (R = CN), 99 1 (R = F), 95 5 (R = OCH_3), 45 55 (R = CH_3), 95 5 [R = = $N(CH_3)_2$], 15 85 (R = O^-), 10 90 (R = NH^-), 0 100 (R = Li)

Лит Эфрос Л С Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л 1980, с 78 82 343 Общая органическая химия, пер с англ т 1 М 1981 с 609 там же т 3, М 1982 с 436 *Д В Давыдов*

КИНЕ́ТИКА ХИМИЧЕСКАЯ (от греч kinētikos – движущий), раздел физ химии, изучающий хим р-цию как процесс, протекающий во времени, механизм этого процесса, его зависимость от условий осуществления К х устанавливает временные закономерности протекания хим р-ций, связь между скоростью р-ции и условиями ее проведения, выявляет факторы, влияющие на скорость и направление хим р-ций Изучить механизм сложного хим процесса – означает выяснить, из каких элементарных стадий он состоит и каким образом элементарные стадии связаны друг с другом, какие образуются промежут продукты и т п Теоретич К х занимается построением мат моделей сложных хим процессов, анализом этих моделей в сопоставлении с эксперим данными Важной задачей К х является изучение элементарных р-ций с участием активных частиц своб атомов и радикалов, ионов и ион радикалов, возбужденных молекул и др Используя результаты кинетич исследований и изучения строения молекул и хим связи, К х устанавливает связь между строением молекул реагентов и их реакц способностью *Динамика элементарного акта* изучает теоретич и эксперимент методами элементарный акт хим р-ции и предшествующие ему механизмы возбуждения реагирующих частиц Кинетич исследования входят как важная составная часть во многие самостоят разделы химии, такие, как *катализ, фотохимия, плазмохимия, радиационная химия, электрохимия* и др. В своих методах исследования и теоретич обобщениях К х использует достижения математики, кибернетики, атомной и мол физики, квантовой химии, спектроскопии, аналит химии Кинетич данные и теоретич. концепции К х используются при создании экологич моделей атмосферы и гидросферы, при анализе процессов, происходящих в космосе

Основные понятия К. х. Любая хим р-ция представляет собой совокупность элементарных актов хим превращения Каждый такой акт есть превращение одной или неск находящихся в контакте или взаимодействии частиц реагентов в частицы продуктов Простые р-ции состоят из однотипных элементарных актов В зависимости от числа частиц, принимающих участие в р-ции, они делятся на *мономолекулярные реакции, бимолекулярные реакции* и *тримолекулярные реакции* Р-ции, при протекании к-рых осуществляются разнотипные элементарные акты, наз *сложными реакциями* К ним относятся обратимые, параллельные, последовательные и др многостадийные р-ции, *цепные реакции, сопряженные реакции* и др За развитием хим р-ций следят по изменению концентраций реагирующих в в и (или) продуктов, опытные данные представляют графически в виде кинетич кривых концентрация время t (см *Кинетическое уравнение*) Путем дифференцирования кинетич кривой для реагента А получают скорость изменения его концентрации $v_A = -d[A]/dt$ Скорость р-ции, согласно *действующих масс закону*, прямо пропорциональна произведению концентраций участвующих в р-ции хим соед Для р-ции $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \rightarrow \nu_Y Y + \nu_Z Z$, где A и B – реагенты, Y и Z – продукты, ν_A, ν_B, ν_Y и ν_Z – стехиометрич коэф, скорость $v = -\frac{1}{\nu_A}\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{n_A}[B]^{n_B}$, где k – *константа скорости* р-ции, n_A и n_B – *порядки реакции* по реагентам A и B соотв, суммарный порядок р-ции $n = n_A + n_B$ Для простой р-ции, как правило, $n_A = \nu_A$, $n_B = \nu_B$, для сложной р-ции порядок и стехиометрич коэф могут и не совпадать

Для характеристики протекания р-ции во времени используют, кроме скорости и константы скорости, такие параметры, как характеристич время превращения (время, за к-рое концентрация реагента уменьшается в e раз), период полупревращения (время, в течение к-рого концентрация реагента уменьшается наполовину) и др Автокаталитические (см *Автокатализ*) и цепные р-ции часто имеют период индукции – отрезок времени, в течение к-рого ие наблюдается заметного протекания р-ции Зависимость константы скорости от т-ры T обычно выражается в аррениусовской форме $k = Ae^{-E/RT}$, где A – предэкспоненц множитель, E – энергия активации р-ции, R – газовая постоянная (см *Аррениуса уравнение*) Для бимолекулярных р-ций, согласно *столкновений теории*, $A = z_0 P$, где z_0 – фактор частоты столкновений, P – стерический фактор Согласно *активированного комплекса теории*, $k = \varkappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT}$, где $\varkappa$ – трансмиссионный коэф, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, $\Delta G^{\neq}$ – энергия Гиббса активации р-ции ($\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$, где $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ – энтальпия и энтропия активации р-ции) Скорость протеканий бимолекулярной р-ции в газовой фазе часто характеризуется сечением захвата σ

Методы К. х. Для изучения кинетики хим р-ций широко используются разиообразные методы хим анализа продуктов и реагентов, физ методы контроля таких характеристик реагирующей системы, как объем, т-ра, плотность, спектроскопич, масс-спектрометрич, электрохим, хроматографич методы Часто в опытах изменяют концентрации реагентов, т-ру, давление, магн поле, вязкость среды, площадь пов-сти реакц сосуда В систему, где протекает р-ция, вводят как в начале опыта, так и по ходу опыта *инициаторы радикальные, ингибиторы, катализаторы*, промежут или конечные продукты Для изучения превращения отдельных фрагментов молекулы используют реагенты с изотопными метками, оптически активные реагенты, воздействуют на систему лазерным излучением При изучении цепных и нецепных радикальных р-ций используют акцепторы своб радикалов и вещества-ловушки своб радикалов (см *Спиновых ловушек метод*) Р-ции активных (быстро превращающихся) частиц изучают спец кинетич методами (см *Адиабатического сжатия метод, Диффузионных пламен метод, Конкурирующих реакций метод, Молекулярных пучков метод, Релаксационные методы, Струевые кинетические методы, Ударных труб метод*)

Теоретич анализ эксперим даиных проводят с использованием методов совр вычислит математики Мат методы используются для решения т наз прямой задачи К х расчета кинетич поведения продуктов и реагентов при заданной схеме р-ции и известиой константе скорости и обратной задачи К х воссоздания схемы р-ции и кинетич параметров по эксперим данным

Реакции в газе, жидкости, твердом теле. Изучение газофазных р-ций имеет важное значение для теоретич К х, так как в газе можно наблюдать р-цию в «чистом виде» и исключить (или выявить) роль частиц, не вступающих в р-цию Большой эксперим материал накоплен по мономолекулярным р-циям, для них разработана статистич теория Райса Рамспергера Касселя Маркуса, к-рая позволяет рассчитать константу скорости распада в условиях максвелл-больцмановского равновесия Много кинетич данных в виде констант скорости получено для бимолекулярных р-ций с участием малоатомных молекул, радика-

лов и ионов. Р-ции рекомбинации и присоединения атомов и радикалов осуществляются при условии стабилизации возбужденной молекулы продукта в результате столкновения с третьей частицей. Теоретич. расчет константы скорости бимолекулярной р-ции – сложная задача, к-рая включает расчет *поверхности потенциальной энергии* и движения ядер частиц–реагентов по этой пов-сти. Для решения этой задачи разработаны неэмпирич. и полуэмпирич. методы. Важное место занимает изучение зависимости скорости или константы скорости газофазных моно- и бимолекулярных р-ций от давления, т. к. от частоты столкновений частиц зависит их активация.

Р-ции, протекающие в жидкой фазе, чрезвычайно разнообразны как по строению реагентов, так и по механизмам превращения (см. *Реакции в жидкостях*). При диссоциации молекулы на свобод. радикалы и атомы наблюдается *клетки эффект*. Медленная (в сравнении с газом) диффузия частиц в жидкости приводит к тому, что безактивационные бимолекулярные р-ции протекают как *диффузионно-контролируемые реакции*. Р-ции, имеющие значит. энергию активации, протекают, как правило, в кинетич. режиме. Реагенты в р-ре часто образуют между собой мол. комплексы и разнообразные ассоциаты. Это отражается на кинетике р-ции и часто существенно меняет кинетич. закономерности процесса. Полярный р-ритель облегчает ионизацию молекулы, в р-ре появляются контактные и разделенные ионные пары. Возникает вероятность параллельного протекания р-ции по разным механизмам. Нередко, однако, р-ния протекает по мол. механизму как самосогласованный процесс перестройки мол. орбиталей реагирующих частиц (см. *Вудворда Хофмана правила*). Окислит.-восстановит. р-ции могут происходить в жидкости по механизму квантового туннелирования (см. *Туннельный эффект*).

В хим. технологии широко распространены гетерофазные р-ции, при к-рых реагенты находятся в разных фазах, а р-ция протекает на границе раздела фаз. Скорость таких р-ций зависит от площади пов-сти раздела фаз, коэф. диффузии реагентов и продуктов, условий перемешивания, кинетич. параметров р-ции. Теоретич. описание кинетики таких р-ций связано с решением диффузионной задачи (см. *Макрокинетика*).

Хим. р-ции в твердой фазе отличаются тем, что продукты образуют новую фазу и протекание р-ции осложнено *зарождением новой фазы*. Р-ция протекает на границе раздела фаз. Ее обычно характеризуют степенью превращения ξ, а скорость р-ции – производной $d\xi/dt$. Кинетич. кривая имеет *S*-образный характер. Важную роль в возникновении новой фазы играют дефекты кристаллич. решетки (см. *Реакции в твердых телах*).

Среди сложных р-ций широко распространены цепные р-ции, при к-рых образующийся в системе активный центр (своб. атом, радикал, ион, ион-радикал) вызывает циклически повторяющуюся цепочку превращеиий реагентов в продукты. В сложном цепном процессе выделяют стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи. Различают р-ции неразветвленные, разветвленные, с энергетич. разветвлением и вырожденно-разветвленные. По цепному механизму протекает распад мн. молекул, в т. ч. крекинг углеводородов, окисление орг. соед. молекулярным кислородом, радикальная и ионная полимеризации, хлорирование, бромирование, сульфохлорирование и т. п.

Исторический очерк. Первые кинетич. исследования с измерением скорости хим. р-ции выполнили Л. Вильгельми (гидролиз тростникового сахара, 1850), М. Бертло и Л. Пеан де Сен-Жиль (этерификация, 1862), Ф. Гаркур и В. Эссон (окисление щавелевой к-ты $KMnO_4$, 1866). К. Гульдберг и П. Вааге сформулировали закон действующих масс (1862 1867); С Аррениус (1889) обосновал роль активных молекул в хим р-ции и сформулировал закон температурной зависимости константы скорости простых р-ций. Я Вант-Гофф получил ф-лы, описывающие протекание моно-, би- и тримолекулярных р-ций и обобщил эксперим данные в первой монографии по К х (1884). Н. А. Меншуткин в 70-х гг 19 в. выполнил серию исследований по влиянию среды и строения молекул реагентов на скорость терификации и ввел в отеч. научную лит. термин «химическая кинетика» (1888). В 30-х гг. 20 в. Г. Эйрингом и М. Поляни разработана теория активир. комплекса. Представления о важной роли промежут. продуктов в протекании сложных р-ций вошла в К. х. одновременно с перекисной теорией окисления Баха–Энглера (1897) и теорией сопряженных р-ций окисления Лютера–Шилова (1903). Цепные неразветвленные р-ции были открыты М. Боденштейном (1913). Х. Бекстрём показал, что ингибиторы тормозят цепные р-ции, обрывая цепи (1926). Цепные разветвленные р-ции были открыты Н. Н. Семеновым и С. Хиншелвудом (1926–28). Важный вклад в развитие кинетики цепных р-ций внесли В. Н. Кондратьев, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Н. М. Эмануэль.

Для современной К. х. характерно широкое использование разнообразных методов изучения быстропротекающих хим. процессов, автоматизация эксперимента, использование ЭВМ для обработки эксперим. данных. Кинетич. информация собирается, хранится и используется через банки кинетич. констант. Интенсивно развивается динамика элементарного акта как теоретич. направление К. х. и (с применением ЭВМ) новый эксперим. метод. В *неравновесной химической кинетике* изучаются процессы передачи энергии и активации молекул. Важное значение приобрели лазерные методы для возбуждения молекул и для контроля за протеканием р-ции (см. *Лазерная химия*). Возрос интерес к изучению кинетики р-ций в экстремальных условиях, напр. при мех. разрушении в-ва, низких т-рах (см. *Механохимия, Криохимия*).

Лит.: Вант-Гофф Я. Г., Очерки по химической динамике, в его кн., Избранные труды по химии, М., 1984; Семенов Н. Н., Цепные реакции, 2 изд., М., 1986; Мелвин-Хьюз Э. А., Равновесие и кинетика реакций в растворах, М., 1975; Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Химические процессы в газах, М., 1981; Эйринг Г., Лин С Г, Лин С М., Основы химической кинетики, пер. с англ., М., 1983; Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г, Курс химической кинетики, М., 1985; Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, М., 1988.

Е. Т Денисов.

КИНЕТИ́ЧЕСКАЯ КРИВА́Я, см. *Кинетическое уравнение.*

КИНЕТИ́ЧЕСКАЯ ТЕО́РИЯ ГА́ЗОВ, см. *Газы.*

КИНЕТИ́ЧЕСКИЕ МЕ́ТОДЫ АНА́ЛИЗА, основаны на зависимости скорости хим. р-ций от концентраций реагирующих в-в. Определять можно один из реагентов (некаталитич. методы) или катализатор и взаимодействующие с ним в-ва (каталитич. методы, или каталиметрия).

Р-ция, с помощью к-рой определяют в-во, наз. индикаторной. Ее скорость находят по изменению во времени концентрации т. наз. индикаторного в-ва, к-рым м. б. продукт р-ции или исходное соединение. Для определения концентрации индикаторного в-ва можно применять практически любые методы. Наиб. часто используют фотометрию, полярографию и потенциометрию. Реже скорость индикаторной р-ции устанавливают по величине физ. параметра, напр. ΔH при экзотермич. процессах или интенсивности хемилюминесценции. Во всех случаях необходимо учитывать влияние на скорость р-ции т-ры, природы р-рителя и ионного состава анализируемой смеси.

Скорость индикаторной р-ции А + В = Х + У в простейшем случае выражается кинетич. ур-нием $dx/dt = kab$, где k константа скорости р-ции, x, a и b концентрации соотв. индикаторного в-ва Х и реагентов А и В. Концентрация C_i определяемого в-ва во время опыта не должна заметно изменяться. Это условие всегда соблюдается в каталитич. методах; в остальных случаях необходимо предварительно по зависимостям $C_i - t$ выбирать подходящий интервал времени для наблюдения за скоростью процесса.

В случае гомог каталитич. р-ций, используемых обычно для определения концентрации катализатора $C_к$, кинетич. ур-ние имеет вид: $dx/dt = \varkappa \Pi_C C_к$, где $\varkappa$ - константа скорости р-ции (каталитич. коэф.), Π_C ф-ция концентраций исходных в-в (обычно измеряют начальную скорость процесса, когда Π_C практически постоянна). Если за время наблюдения концентрации в-в А и В существенно изменяются и по ним

определяют скорость р-ции, пользуются интегральной формой кинетич. ур-ний (причем один из реагентов, напр. В, берут в избытке по отношению к другому):

$$\ln a - \ln(a-x) = kbt \text{ и } \ln a - \ln(a-x) = \varkappa \Pi'_C C_\varkappa,$$

где Π'_C – ф-ция концентрации в-ва В.

Концентрацию определяемого в-ва рассчитывают по кинетич. ур-нию или находят по градуировочным графикам. В качестве последних используют зависимости между концентрацией определяемого в-ва и скоростью р-ции, обычно выражаемой отношением $\Delta x/\Delta t$ (метод тангенсов), временем достижения определенной концентрации индикаторного в-ва (метод фиксир. концентрации) или концентрацией индикаторного в-ва в определенный момент времени (метод фиксир. времени).

Каталитич. и некаталитич. методы имеют разные метрологич. характеристики. Чувствительность некаталитич. методов определяется чувствительностью метода, выбранного для контроля за скоростью р-ции. Некаталитич. К. м. а. высоко селективны и позволяют определять без разделения близкие по св-вам в-ва (РЗЭ, щел.-зем. металлы, орг. соед. одного гомологич. ряда, изомеры и др.). Каталитич. методы очень чувствительны, но, как правило, не отличаются высокой селективностью. Они широко применяются для определения следовых кол-в в-в. Предел обнаружения катализатора

$$C_{\varkappa\min} = \frac{\Delta x_{\min}}{\Delta t \varkappa \Pi_C},$$

т. е. определяется чувствительностью метода измерения концентрации $\Delta x_{\min}$, продолжительностью наблюдения Δt и активностью катализатора (т. е. величиной $\varkappa$). Теоретич. предел обнаружения 10^{-17} г/см^3, практически достигается 10^{-9} 10^{-10}, а в ряде случаев 10^{-12} г/см^3; относит. стандартное отклонение 0,1–0,3. Селективность каталитич. методов можно повысить, используя соответствующие активаторы, проводя индикаторные р-ции в водно-орг. средах, вводя ингибиторы, маскирующие многие каталитически активные примеси. Часто проводят предварительное экстракц. или хроматографич. разделение исследуемой смеси, что позволяет существенно повысить избирательность каталитич. методов. В т. наз. экстракционно-каталитич. методах катализатор определяют непосредственно в экстракте. При этом можно добиться того, что катализировать индикаторную р-цию будет только одно определяемое в-во. Каталитич. К. м. а. применяют для определения не только катализаторов (напр., ионов переходиых металлов), но и ингибиторов или активаторов (в частности, орг. соединений разл. классов) индикаторных р-ций.

Предложено св. 200 каталитич. индикаторных р-ций. Чаще других используют гомог. окисление орг. и неорг. соединений кислородом, H_2O_2, такими кислородсодержащими ионами, как $S_2O_8^{-2}$, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, IO_4^-, MoO_4^{2-}, а также катионами переходных металлов, напр. Ce(IV), Fe(III). В качестве индикаторных используются также ферментативные р-ции, позволяющие в значит. степени повысить чувствительность и, что особенно важно, селективность К. м. а. (см. *Ферментативный катализ*).

На взаимод. катализатора с ингибитором основаны методы каталиметрич. титрования, отличающиеся высокой воспроизводимостью (относит стандартное отклонение 0,01 0,03). В этих методах реакц. смесь с катализатором титруют р-ром ингибитора, а точку эквивалентности устанавливают по резкому изменению скорости индикаторной р-ции. Напр., окисление аскорбиновой к-ты кислородом катализируют ионы Cu^{2+}, к-рые определяют титрованием р-ром CN , ЭДТА или др. ингибиторов, связывающих Cu^{2+} в каталитически неактивный комплекс. Этими методами можно определять ионы металлов с гораздо более высокой чувствительностью, чем, напр., комплексонометрически.

К. м. а. широко применяют при анализе воды, воздуха, геол. объектов, в клинич. анализах, при биохим. исследованиях и т д.

Лит. Яцимирский К. Б., Кинетические методы анализа, 2 изд., М., 1967; Марк Г., Рехниц Г., Кинетика в аналитической химии, пер. с англ., М., 1972, Мюллер Г., Отто М., Вернер Г., Каталитические методы в анализе следов элементов, пер. с нем., М., 1983, Крейнгольд С. У., Каталиметрия в анализе реактивов и веществ особой чистоты, М., 1983, Guilbault G. G., в кн. International review of science. Physical chemistry, serie 1, v 12, L. Baltimore, 1973, p 161 91, Yatsimirski K. B., там же, p 193 215 *К. Б. Яцимирский*

КИНЕТИ́ЧЕСКИЙ ИЗОТО́ПНЫЙ ЭФФЕ́КТ, изменение скорости хим. р-ции при замене в молекуле реагирующего в-ва к.-л. атома его изотопом. Мерой К. и. э. является отношение констант скорости k и k' р-ций, протекающих с участием обычных молекул и изотопно замещенных молекул соответственно. Если при переходе к более легким изотопам отношение $k/k' > 1$, К. и. э. наз. нормальным; если $k/k' < 1$ – обратным. Наибольший К. и. э. наблюдается в р-циях передачи атома водорода, протона или гидрид-иона при замене водорода (протия) H на дейтерий D или тритий T.

При изотопном замещении непосредственно в реакц. центре реагирующей молекулы говорят о первичиом К. и. э. Для р-ции типа $AH + B \rightarrow A + BH$ К и э. может быть рассчитан на основе *активированного комплекса теории*. Обычно предполагается, что осн. вклад в К. и. э. дает изменение наименьшей (нулевой) энергии колебаний атомов в незамещенной и изотопно замещенной молекулах. Отношение предэкспоненц. множителей для р-ций с участием этих молекул, рассчитанное для разных предельных случаев, принимает зиачения от 0,5 до $2^{1/2}$; опытные данные обычно дают 1. Типичные частоты колебаний по связи C—H лежат в интервале 2800–3300 см$^{-1}$. Соответствующие этим частотам макс. значения отношения k/k' лежат в диапазоне 3–7 для замещения H на D и 7–12 для замещения H на T Исключение составляют р-ции типа $AH + H \rightarrow A + H_2$. В этом случае отношение предэкспонеиц. множителей содержит дополнит множитель $2^{3/2}$, равный отношению поступательных статистич. сумм атомов H и D. Соотв. возрастает макс. величина k/k'. То же относится и к р-циям с участием H_2. Принято считать, что значит. К. и. э., при к-рых $k_H/k_D > 5$ и выше, надежно указывают на перенос атома водорода в лимитирующей стадии сложной р-ции.

Теоретич. расчеты К. и. э. в осн. согласуются с опытными данными. Одиако встречаются случаи, когда опытные значения k_H/k_D значительно превышают рассчитанные. Напр., для переноса протона от 2-нитропропана к 2,4,6-триметилпиридину $k_H/k_D = 23$, а $k_H/k_T = 79$. Для р-ции отрыва атома H от 4*a*,4*b*-дигидрофенантрена молекулой O_2 при 221 K в октане $k_H/k_D = 250$. Особенно большие К. и. э. наблюдаются в низкотемпературных р-циях передачи атома H в твердой фазе, когда скорость р-ции отрыва атома D вообще не удается измерить. Во мн. случаях наблюдаемый К. и. э. явно связан со структурой молекулы. Во всех этих случаях важную роль играют квантовые эффекты, связанные с тем, что элементарный акт перехода атома H или протона из иачальиого состояния в конечное иосит подбарьерный характер (см. *Туннельный эффект*). Вероятность такого процесса очень сильно зависит от массы частицы, что и ведет к большим К. и. э.

Изотопное замещение при атомах, соседних с реакц. центром, ведет к вторичным К. и. э., к-рые обычно невелики, но иногда м. б. значительными. Напр., при сольволизе $CH_3CD_2CCl(CD_3)_2$ в смеси спирта с водой при 298 K $k_H/k_D = 2{,}35$ Изучение вторичных К. и э. важио для понимания изменений, происходящих при образовании активир. комплекса

Величины К и. э , возникающих в случае р-ций в р-рах при изменении изотопного состава р-рителя, могут быть и больше и меньше единицы. Если в лимитирующей стадии р-ции имеет место передача протоиа от молекулы р-рителя или к.-л. находящейся в р-ре к-ты, наблюдается нормальный К. и. э. Если же в стадии, предшествующей лимитирующей, имеет место быстро устанавливающееся равновесие, при к-ром реагент превращается в сопряженную к-ту, го концентрация промежут соед. выше в среде с тяжелым изотопом, т к степень диссоциации слабых к-т обычно меньше

Если лимитирующая стадия не вносит дополнит эффекта, наблюдается обратный К и э, т е $k_H/k_D < 1$

При изотопном замещении относительно тяжелых атомов К и э невелик Напр, отношение скорости декарбонилирования в 95%-ной H_2SO_4 муравьиной к-ты, меченой ^{14}C, к аналогичной величине для незамещенной молекулы при 298 К равно 0,914

Лит Белл Р, Протон в химии, пер с англ, М, 1977, Меландер Л, Сондерс У, Скорости реакций изотопных молекул, пер с англ, М, 1983

В Н Бердников

КИНЕТИ́ЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ, выражает зависимость скорости хим р-ции от концентраций компонентов реакц смеси Для простой (одностадийной) гомог р-ции скорость v пропорциональна произведению концентраций реагирующих в-в и К у записывается в виде.

$$v = k[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2} \quad [A_l]^{n_l},$$

где $[A_i]$ ($i = 1,2, \ldots, l$) – **концентрация** *i*-го в-ва, n_i – *порядок реакции* по *i*-му в-ву, k – *константа скорости* р-ции

Обычно экспериментально изучают р-ции в замкнутой системе при постоянном объеме и представляют результаты графически в виде т наз кинетич кривой, выражающей зависимость концентрации реагента или продукта от времени t Аналит вид этой зависимости наз ур-нием кинетич кривой В отличие от К у, ур-ния кривых расходования реагирующих в-в или накопления продукта содержат в качестве параметров начальные концентрации компонентов в момент времени $t = 0$ Так, для бимолекулярной р-ции $2A \rightarrow Z$ кривая накопления продукта Z выражается ур-нием

$$[Z] = 2k[A]_0^2 t/(2k[A]_0 t + 1),$$

где $[A]_0 = [A]$ при $t = 0$

Дифференцированием этого ур-ния можно получить К у р-ции

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{k[A]_0^2}{(2k[A]_0 t + 1)^2} = k[A]^2,$$

к-рое не зависит от начальных условий и потому имеет более широкое применение

Сложная р-ция состоит из неск стадий, совокупность и последовательность к-рых представляет собой *механизм реакции* Предполагаемый механизм р-ции наз ее кинетич схемой Кинетика сложной р-ции с неск промежут продуктами описывается системой дифференц К у Если в к-л из стадий скорости образования и расходования промежут продукта очень близки и в реакц смеси устанавливается его квазистационарная концентрация, систему К у можно упростить и перейти от дифференциальных к алгебраич ур-ниям (см *Квазистационарности приближение*) В ряде случаев это позволяет получить для сложной р-ции одно К у В нестационарном режиме, при к-ром концентрация каждого промежут продукта отличается от квазиравновесной, система дифференц К у сложной р-ции решается, как правило, с помощью ЭВМ

Следует различать эмпирич К у, к-рое получают на основании измеренных значений v при варьировании концентраций всех участвующих в р-ции в-в (реагентов, катализатора, инициатора, ингибитора) и теоретич К у, к-рое выводится математически из предполагаемой кинетич схемы р-ции Совпадение эмпирич К у с теоретическим свидетельствует о достоверности кинетич схемы р-ции

Лит см при ст *Кинетика химическая*

Е Т Денисов

КИНИНЫ (от греч kineō двигаю, побуждаю) животных и человека (гипотензивные пептиды, тканевые гормоны), группа пептидов, к к рой относятся нонапептид брадикинин, или кинин-9 (H_2N Arg – Pro – Pro – Gly – Phe – Ser Pro – Phe Arg – COOH, мол м 1060, букв обозначения см в ст *Аминокислоты*) лизилбрадикинин (каллидин, кинин-10, мол м 1188), метиониллизилбрадикинин (кинин-11 мол м 1320), а также изолейцилсерилбрадикинин (Т-К, мол м 1280)

К – пептиды основного характера (для лизилбрадикинина pI ок 10) Их уксуснокислые соли (напр, брадикинин $3CH_3COOH\,3H_2O$, для 1%-ного водного р-ра $[\alpha]_D^{20} - 79 \pm 2°$) хорошо раств в воде, ледяной CH_3COOH

Брадикинин и лизилбрадикинин (последний в организме под действием ферментов аминопептидаз превращается в брадикинин) расслабляют гладкую мускулатуру артериол, вызывая ускорение местного кровотока и понижение кровяного давления, сокращают венулы, повышают проницаемость мелких сосудов, оказывают болевой эффект, способствуют выделению воды и Na^+ почками, стимулируют метаболизм глюкозы мышечной тканью Нек-рые биол эффекты брадикинина реализуются благодаря стимуляции им биосинтеза *простагландинов* групп E_2 или $F_{2\alpha}$ Эти же К участвуют в механизме возникновения покраснения кожи, отека, боли и притока лейкоцитов в ответ на действие воспалит агентов или аллергенов Брадикинин и лизилбрадикинин оказывают в организме преим местное действие, т к они быстро гидролизуются ферментами – кининазами (время полужизни брадикинина в плазме крови человека 13–18 с) Т-К стимулирует у крыс острую аллергич р-цию, у человека Т-К – главный патогенетич фактор, ответственный за повышение сосудистой проницаемости и накопление жидкости в брюшной полости у женщин, а также возникновения метастазирующей карциномы яичника

К-9, К-10 и К-11 не синтезируются самостоятельно Эти пептиды являются фрагментами молекул белков-предшественников – кининогенов, биосинтез к-рых осуществляется в печени, от последних брадикинин отщепляется ферментом калликреином плазмы крови, лизилбрадикинин – тканевым калликреином, К-11 – пепсином или катепсином D Отщепление Т-К осуществляется катепсинами от др предшественника – Т-кининогена, биосинтез к-рого хорошо изучен только у крыс Биосинтез Т-кининогена у человека стимулируется, по-видимому, только при определенных видах злокачественных опухолей, напр карциноме яичника

Содержание брадикинина в плазме крови человека $\leqslant 0{,}3$ нг/л В больших кол-вах он содержится в кожных железах лягушек рода Rana (у травяной лягушки Rana temporaria 250 мкг на 1 г сырой кожи) Удлиненные с N- или С-конца производные брадикинина найдены в ядах ос и пчел

К не используются в медицине, $ЛД_{50}$ брадикинина 10 мг/кг (крысы, внутривенно) Брадикинин в виде уксуснокислой соли используют для лаб исследований

Лит Шрёдер Э, Любке К Пептиды пер с англ, т 2 М, 1969 с 104 57 Пасхина Т С в кн Целенаправленный поиск новых сердечно-сосудистых препаратов Рига 1980 с 50 70 Чипенс Г И там же, с 20 49 Handbook of experimental pharmacology ed by E G Erdos, v 25 N Y Hdlb 1970 (v 25 Supplement, 1979), Okamoto H Greenbaum L U, «Biochem Biophys. Research Communications» 1983 v 112 №2 p 701 708 Wunderer G [a o] «Biol Chem Hoppe Seyler» 1986 v 367 №12 p 1231 34

Т С Пасхина

КИНОПЛЁНКИ, см *Фотографические материалы*

КИПЕНИЕ, переход жидкости в пар, образующий в ее объеме структурные элементы (паровые пузыри, пленки, струи), фазовый переход первого рода На границе раздела пар жидкость фазовый переход при К осуществляется путем *испарения* Пузырьки растут вследствие испарения в них жидкости, всплывают, и содержащийся в них насыщ пар переходит в паровую фазу над жидкостью К – одно из фундам физ явлений, используемое во мн процессах хим технологии Особенность последних состоит в широком применении р-ров и смесей разл в-в в качестве рабочих тел Сложная термогидродинамика К чистых жидкостей и р-ров оказывает существ влияние на конструкции и габаритные размеры технол аппаратов

Работа, затрачиваемая на увеличение объема и поверхностной энергии сферич пузыря радиуса R, определяется по ф-ле $L_0 = -(4/3)\pi R^3 \Delta p + 4\pi R^2 \sigma$, где Δp – разность давлений в пузыре и окружающей жидкости, Па, σ коэф поверхностного натяжения, Н/м Миним радиус возникающего парового пузыря (зародыша) $R_{мин} = 2T_{кип}\sigma/[r\rho_п(T_ж - T_{кип})]$, где $\rho_п$ плотность пара, кг/м^3, r теплота парообразования, Дж/кг ($T_ж$ и $T_{кип}$ пояснены ниже) Местами, в к-рых воз-

никают зародыши паровой фазы, могут служить газообразные включения, твердые частицы, находящиеся в жидкости, микровпадины на пов-стях нагрева и др.

Работа, необходимая для образования парового «пятна» на стенке и границы раздела пар–жидкость: $L = L_0(0{,}5 + 0{,}75\cos\Theta - 0{,}25\cos^3\Theta)$, где Θ – краевой угол смачивания. При $\Theta = 180°$ работа $L = 0$, т.е. на абс. смачиваемой пов-сти образуется сферический пузырь, как и в объеме жидкости.

С понижением давления уменьшается плотность пара, возрастает миним. радиус образования зародышей, пов-сть нагрева обедняется центрами генерации паровых пузырей. Это приводит к нестабильному К., при к-ром происходит конвективное движение перегретой жидкости, сменяемое бурным вскипанием, инициированным одной или неск. микровпадинами подходящего радиуса. С понижением т-ры при вскипании жидкости эти микровпадины «выключаются», и снова повторяется цикл перегрева движущейся конвективно жидкости.

Т-ра, при к-рой происходит К. жидкости, находящейся под постоянным давлением (напр, атмосферным), наз. т-рой К. ($T_{кип}$). В качестве $T_{кип}$ принимают т-ру насыщ. пара (т-ру насыщения) над плоской пов-стью жидкости, кипящей при данном давлении. Т-ра К. при атм. давлении приводится обычно как одна из осн. физ.-хим характеристик химически чистого в-ва. С возрастанием давления $T_{кип}$ увеличивается (см. *Клапейрона–Клаузиуса уравнение*). Предельная $T_{кип}$ – критич. т-ра в-ва (см. *Критические явления*). Понижение $T_{кип}$ с уменьшением внеш. давления лежит в основе определения барометрич. давления.

Различают объемное и поверхностное К. Объемное К. – образование паровых пузырей внутри массы жидкости, находящейся в перегретом, или метастабильном, состоянии при $T_ж > T_{кип}$, где $T_ж$ – т-ра перегретой жидкости. Такое К. реализуется в т. наз. аппаратах объемного вскипания, эффективных для обезвреживания и утилизации агрессивных жидкостей, в частности дистиллерных в содовом производстве.

Поверхностное К. – парообразование на пов-сти нагрева, имеющей т-ру $T_н > T_{кип}$. Такое К. возможно и в случае, когда т-ра осн. массы жидкости $T_ж < T_{кип}$, но в окрестности пов-сти нагрева образовался пограничный слой, перегретый до т-ры, превышающей $T_{кип}$. Осн. виды поверхностного К. – пузырьковое и пленочное.

Пузырьковое К. возникает при умеренных тепловых потоках на микровпадинах пов-сти, смачиваемой жидкостью. Пар генерируется на действующих центрах парообразования в виде цепочек пузырей. Благодаря циркуляции жидкости, непосредственно контактирующей с пов-стью нагрева, обеспечивается высокая интенсивность теплоотдачи – в данном случае коэф. теплоотдачи α[Вт/(м$^2\cdot$К)] пропорционален плотности теплового потока q (Вт/м^2) в степени $\sim 0{,}7$.

Пленочное К. возникает на несмачиваемых пов-стях нагрева (напр., К. ртути в стеклянной трубке); на смачиваемых пов-стях пузырьковое К. переходит в пленочное (первый кризис К.) при достижении первой критич. плотности теплового потока $q_{кр,1}$. Интенсивность теплоотдачи при пленочном К. значительно меньше, чем при пузырьковом, что обусловлено малыми значениями коэф. теплопроводности λ[Вт/(м$\cdot$К)] и плотности пара по сравнению с их значениями для жидкости. При ламинарном движении пара в пленке $\alpha \sim q^{-0{,}25}$, при турбулентном движении интенсивность теплоотдачи мало зависит от плотности теплового потока и размеров нагревателя. Повышение давления приводит к возрастанию α в обоих случаях. Разрушение пленочного К. и восстановление пузырькового (второй кризис К.) на смачиваемых пов-стях происходит при второй критич. плотности теплового потока $q_{кр,2} \leqslant q_{кр,1}$ (рис. 1).

Кризисы К. определяются преим. гидродинамич. механизмом потери устойчивости структуры пристенного двухфазного пограничного слоя. Критерий гидродинамич. устойчивости К. имеет вид: $k = q_{кр}/(r\sqrt{\rho_п}\sqrt[4]{g\Delta\rho\sigma})$, где $\Delta\rho$ – разность плотностей жидкости и пара. В первом приближении при К. в большом объеме насыщ. однородной маловязкой жидкости $k = \text{const}$ (для воды, спирта и ряда др. сред $k \approx 0{,}14 - 0{,}16$). В жидкости, осн. масса к-рой недогрета до т-ры К. на величину $\nu = T_{кип} - T_ж$, параметр $q_{кр} \approx q_{кр,10}(1 + 0{,}1\,\bar{\rho}_п^{-0.75}\,K^{-1})$, где $q_{кр.10}$ – плотность теплового потока при $\nu = 0$, $\bar{\rho}_п$ – отношение плотностей пара и жидкости, $K = r/C_p\nu$ – тепловой критерий фазового перехода, C_p – массовая теплоемкость жидкости, Дж/(кг$\cdot$К).

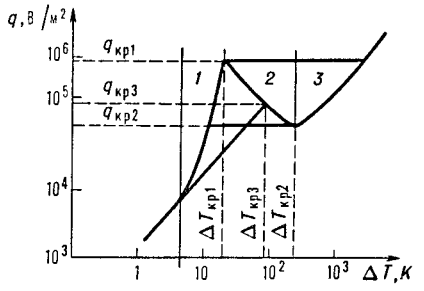


Рис 1 Зависимость плотности теплового потока от разности т-р $\Delta T = T_н - T_{кип}$ при кипении в большом объеме свободно конвектирующей жидкости *1* – пузырьковый режим, *2* – переходный режим, характеризуемый сменой пузырьковой структуры на пов-сти нагрева сплошным паровым слоем (пленкой), от к-рого отрываются крупные паровые пузыри, *3* – пленочный режим, при к-ром происходит также радиационная теплоотдача от пов-сти нагрева к жидкости через паровой слой, прямая линия характеризует третий кризис кипения

При низких давлениях возможен третий кризис К. в форме непосредственного перехода от режима конвективного движения жидкости к развитому пленочному К. Этот переход имеет цепной кавитационный механизм и реализуется при разностях т-р на пов-сти нагрева и К., удовлетворяющих условию:

$$\Delta T_{кр.3} \geqslant 400 g^{3/16}\sigma^{7/16}T_{кип}^{1/2}:[(C_p\lambda_ж)^{1/4}\rho_ж^{3/16}],$$

где $\lambda_ж$ и $\rho_ж$ – соотв. теплопроводность и плотность перегретой жидкости, g – ускорение своб. падения.

Четвертый кризис К. связан с возникновением термодинамич. неустойчивости жидкой фазы при достижении нек-рой критич. пов-сти нагрева.

Критич. плотности тепловых потоков при К. в каналах существенно зависят от их форм и размеров, скорости течения жидкости и паросодержания потока. Универсальные закономерности здесь пока не установлены.

При своб. растекании жидкости по горячей пов-сти возникает т. наз. сфероидальное состояние – жидкость зависает над пов-стью нагрева под влиянием динамич. сопротивления образующегося пара (рис. 2). Время полного испарения данного начального объема жидкости определяется т-рой нагревателя.

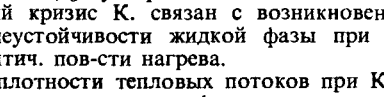


Рис 2 Формы испарения жидкости, свободно растекающейся по горячей пов-сти *а* в капле, смачивающей не сильно нагретую пов-сть, происходит пузырьковое кипение, *б* т-ра стенки повысилась, и капля принимает сферич форму, *в* при увеличении т-ры пов-сти нагрева капля зависает в паровом слое, *г* – с возрастанием объема капля принимает форму плоского сфероида, *д* взвешенный в паровом слое большой сфероид, из к-рого пар эвакуируется через куполообразные пузыри

В технол. процессах используются оба вида поверхностного К. Напр., пленочное К. реализуется при жидкостной закалке металлич. изделий. Проектирование теплообменных аппаратов с принудит. заданием теплового потока (с выделением джоулевой теплоты, теплоты р-ции спонтанного распада ядерного топлива, в парогенераторах и т. п.) проводится в расчете на пузырьковый режим К. теплоносителя. Возникновение пленочного К., напр. при сбросе давления, может вызвать аварийную ситуацию.

Термогидродинамика К. р-ров и чистых жидкостей существенно различна. Так, для нек-рых р-ров и эмульсий критич. плотность теплового потока зависит от концентрации компонентов немонотонно, т. е. возможно существование экстремумов, причем максимум $q_{кр.1}$ м. б. значительно больше, чем критич. значение теплового потока для каждого компонента в отдельности (рис. 3). При растворении в жидкости нелетучего в-ва снижается давление ее насыщ. пара и повышается $T_{кип}$. Это позволяет определять мол. м.

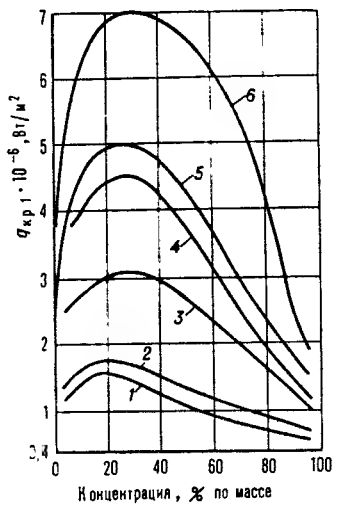


Рис. 3. Зависимость $q_{кр.1}$ от массовой концентрации спирта в воде при своб. конвекции в большом объеме и разных пов-стях нагрева: *1*, *3*, *5* вертикальная пластина соотв. при давлениях 98,1100 и 3100 кПа; *2*, *4*, *6* проволока диаметром 0,5 мм при таких же давлениях.

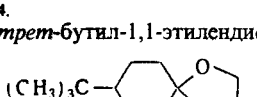
растворенных в-в по вызываемому ими повышению $T_{кип}$ чистого р-рителя (см. *Эбулиоскопия*). Выпадение твердой фазы из р-ра на пов-сть нагрева приводит к снижению общего коэф. теплопередачи. В таких процессах температурный режим теплообменных аппаратов необходимо рассчитывать в соответствии с *диаграммой состояния* данного раствора.

Режим К. существенно влияет на характер распространения акустич. волн в парожидкостной смеси. При этом волновые возмущения сопровождаются испарением и конденсацией на границах раздела фаз. Скорость звука в таких системах определяется соотношением между частотой волны и характерными временами процессов, обусловливающих фазовые переходы. Если частота настолько низка, что наложенное возмущение Δp вызывает изменение плотности $\Delta\rho$ только за счет фазовых переходов, то скорость волны равна термодинамически равновесной скорости звука $a_e = p_0 r/(\rho_ж \sqrt{C_p T T R_0})$, где R_0 уд. газовая постоянная, Дж/(кг·К). Если частоты волн таковы, что фазовые переходы практически не успевают происходить, то звук распространяется со скоростью $a_0 = \sqrt{\gamma p_0/\rho_0 \varphi_0}$, где γ показатель адиабаты пара; φ_0 объемное паросодержание смеси. Для реальных частот возмущений и состояний парожидкостной среды пузырьковой структуры скорость звука близка к значению a_e, к-рое отличается от a_0 примерно на два порядка. Так, для $\varphi_0 \approx 0{,}1$ величина $a_e = 1$ м/с при $a_0 \approx 100$ м/с. Фазовые переходы влияют на динамику и структуру акустич. волн. Эти структуры обобщаются в виде спец. режимных карт

Лит. Скрипов В. П., Метастабильная жидкость, М., 1972; Кутателадзе С. С., Основы теории теплообмена, 5 изд., М., 1979; Кутателадзе С. С. Накоряков В. Е., Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах, Новосиб., 1984.

С. С. Кутателадзе

КИПРЕНАЛЬ (4-*трет*-бутил-1,1-этилендиоксициклогексан),



мол. м. 198,30; бесцв. жидкость с древесно-мускусным запахом; т. кип. 116 °С/4 мм рт. ст., d_4^{20} 0,9787; n_D^{20} 1,4653; раств. в этаноле, не раств. в воде. Получается нагреванием 4-*трет*-бутилциклогексана с этиленгликолем в присут. катионита при азеотропном удалении образующейся воды. Применяется для составления парфюм. композиций и отдушек для мыла.

Л. А. Хейфиц.

КИПЯ́ЩИЙ СЛОЙ, см. *Псевдоожижение.*

КИРСА́НОВА РЕА́КЦИЯ (фосфазореакция), получение фосфазосоединений взаимод. первичных амидов или аминов с галогенидами пятивалентного Р, напр.:

$$RNH_2 + Hal_2PX_3 \rightarrow RN{=}PX_3 + 2HHal$$

(R = H, Alk, Ar, Ac, $AlkSO_2$, $P(O)Alk_2$; Hal = Cl, Br; X = F, Cl, Br, OAr, Ar и др.). Процесс обычно проводят в среде хлорсодержащего углеводорода или в его отсутствие при нагревании. Повышение электроотрицательности R способствует увеличению выхода.

В р-циях PCl_5 с алифатич. аминами, содержащими атомы Н в α-положении к аминогруппе, часто образуются фосфазосоединения с галогенированным алкильным радикалом, напр.:

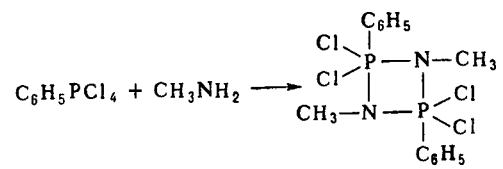
$$RCH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{PCl_5} RCH_2CH_2N{=}PCl_3 \xrightarrow{PCl_5}$$

$$\xrightarrow{PCl_5} RCCl_2CHClN{=}PCl_3$$

Нек-рые типы фосфазосоединений в условиях синтеза или при выделении разлагаются, напр.:

$$ROC(O)N{=}PCl_3 \rightarrow RCl + Cl_2P(O)N{=}C{=}O$$

Ми. амины при нагр. с галогенидами Р образуют циклич. димеры фосфазосоединений – диазадифосфетидины, напр.:



Образованию димера способствуют высокая основность аминов, малый объем заместителя у атома N, увеличение числа атомов галогена у фосфора.

Предполагают, что К. р. протекает по ионному механизму, напр.:

$$PCl_5 \rightleftarrows \overset{+}{P}Cl_4 + \bar{P}Cl_6$$

$$RNH_2 \xrightarrow{\overset{+}{P}Cl_4} [RNH_2 \cdot PCl_4]^+ \xrightarrow[-HCl,\ -H^+]{} RN{=}PCl_3$$

$$\bar{P}Cl_6 + H^+ \rightarrow PCl_5 + HCl$$

Р-ции, подобные К. р., взаимод. комплексов типа $RPCl_3 \cdot AlCl_4$ с амидами пергалогенкарбоновых к-т (1), квазифосфониевых соед. с силиламинами (2) и эфиров иминокарбоновых к-т с пентагалогеидами Р (3):

$$CCl_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}NH_2 + RPCl_3 \cdot AlCl_4 \rightarrow CCl_3C(O)N{=}PCH_3Cl_2 + HCl + AlCl_3 \quad (1)$$

$$(C_6H_5)_2PF_3 + CH_3N[Si(CH_3)_3]_2 \rightarrow CH_3N{=}P(C_6H_5)_2F + 2(CH_3)_3SiF \quad (2)$$

$$RC(NH)OR + PCl_5 \rightarrow RC(O)N{=}PCl_3 + HCl + RCl \quad (3)$$

К. р. используют в лаб. практике. Р-ция открыта А. В. Кирсановым в 1950.

Лит.: Фосфазосоединения, К., 1965; Корбридж Д., Фосфор. Основы химии, биохимии, технологии, пер. с англ., М., 1982, с. 310, 316. *Г. И. Дрозд.*

КИ́РХГОФА УРАВНЕ́НИЕ, термодинамич. соотношение, определяющее зависимость теплового эффекта р-ции от т-ры T. Для р-ции при постоянном давлении p К. у. имеет вид:

$$(\partial \Delta H/\partial T)_p = \Delta C_p, \quad (1)$$

где $\Delta H = Q_p$ – тепловой эффект, равный изменению энтальпии системы вследствие р-ции, ΔC_p – изменение теплоемкости системы. Если р-цию записать в форме $\sum_i \nu_i A_i = 0$, где ν_i – стехиометрич. коэф. в-ва A_i ($\nu_i > 0$ для продуктов р-ции, $\nu_i < 0$ для исходных в-в), то ΔH и ΔC_p рассчитывают по ф-лам:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i H_i, \ \Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{pi}, \quad (2)$$

где H_i – парциальная молярная энтальпия в-ва A_i, C_{pi} – его парциальная молярная теплоемкость; тепловой эффект относят к одному пробегу р-ции, при к-ром число молей i-го в-ва изменяется на величину ν_i. Значение ΔH (ΔC_p) представляет разность между энтальпиями (теплоемкостями) продуктов р-ции и исходных в-в, взятых в стехиометрич. соотношении. При расчетах H_i и C_{pi} приравнивают обычно соответствующим значениям для чистого в-ва A_i.

Для р-ции при постоянном объеме К. у. имеет вид:

$$(\partial \Delta U/\partial T)_V = \Delta C_V, \quad (3)$$

где $\Delta U = Q_V$ – тепловой эффект, равный изменению внутр. энергии системы при одном пробеге р-ции; $\Delta C_V = \sum_i \nu_i C_{Vi}$ – разность теплоемкостей C_V продуктов р-ции и исходных в-в.

К. у. позволяет рассчитать тепловой эффект р-ции при любой т-ре T_2, если известен тепловой эффект для к.-л. одной т-ры T_1 и имеются данные о зависимости теплоемкостей участвующих в р-ции в-в от т-ры в интервале между T_1 и T_2. Интегрируя ур-ние (1), получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT, \quad (4)$$

где ΔH_{T_1} и ΔH_{T_2} тепловые эффекты р-ции при т-рах T_1 и T_2. В частности, широко применяется след. форма ур-ния (4):

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT.$$

Здесь ΔH_0 гипотетич. тепловой эффект, к-рый бы наблюдался, если бы принимаемые в расчетах температурные зависимости теплоемкости были справедливы вплоть до абс. нуля т-р.

Ур-ние (1) применяют для приближенного определения зависимости теплот испарения и сублимации от т-ры. В этих случаях $\Delta C_p = C_p^{\text{пар}} - C_p^{\text{ж}}$ (или $C_p^{\text{пар}} - C_p^{\text{тв}}$). Однако при точных вычислениях следует учитывать, что с изменением т-ры равновесное давление двухфазной системы изменяется.

Ур-ния (1) и (2) выведены Г. Р. Кирхгофом в 1858.

Н. А. Смирнова

КИСЛОРО́Д (лат. Oxygenium, от греч. oxýs кислый и gennáō - рождаю) O, хим. элемент VI гр. периодич. системы, ат. н. 8, ат. м. 15,9994. Прир. К. состоит из трех стабильных изотопов: ^{16}O (99,759%), ^{17}O (0,037%) и ^{18}O (0,204%). Конфигурация внеш. электронной оболочки атома $2s^2 2p^4$; энергии ионизации $O^0 \rightarrow O^+ \rightarrow O^{2+}$ равны соотв. 13,61819, 35,118 эВ; электроотрицательность по Полингу 3,5 (наиб. электроотрицат. элемент после F); сродство к электрону 1,467 эВ; ковалентный радиус 0,066 нм.

Молекула К. двухатомна. Существует также аллотропная модификация К. *озон* O_3. Межатомное расстояние в молекуле O_2 0,12074 нм; энергия ионизации O_2 12,075 эВ; сродство к электрону 0,44 эВ; энергия диссоциации 493,57 кДж/моль, константа диссоциации $K_p = p_O^2/p_{O_2}$ составляет $1{,}662 \cdot 10^{-1}$ при 1500 К, $1{,}264 \cdot 10^{-2}$ при 3000 К, 48,37 при 5000 К; ионный радиус O^{2-} (в скобках указаны координац. числа) 0,121 нм (2), 0,124 нм (4), 0,126 нм (6) и 0,128 нм (8).

В основном состоянии (триплетное $^3\Sigma_g^-$) два валентных электрона молекулы O_2, находящиеся на разрыхляющих орбиталях π_x и π_y, не спарены, благодаря чему К. парамагнитен (единств. парамагнитный газ, состоящий из гомоядерных двухатомных молекул); молярная магн. восприимчивость для газа $3{,}4400 \cdot 10^{-3}$ (293 К), изменяется обратно пропорционально абс. т-ре (закон Кюри). Существуют два долгоживущих возбужденных состояния O_2 – синглетное $^1\Delta_g$ (энергия возбуждения 94,1 кДж/моль, время жизни 45 мин) и синглетное $^1\Sigma_g^+$ (энергия возбуждения 156,8 кДж/моль).

К. – наиб. распространенный элемент на Земле. В атмосфере содержится 23,10% по массе (20,95% по объему) своб. К., в гидросфере и литосфере – соотв. 85,82 и 47% по массе связанного К. Известно более 1400 минералов, в состав к-рых входит К. Убыль К. в атмосфере в результате окисления, в т. ч. горения, гниения и дыхания, возмещается выделением К. растениями при фотосинтезе. К. входит в состав всех в-в, из к-рых построены живые организмы; в организме человека его содержится ок. 65%.

Свойства. К. – бесцв. газ без запаха и вкуса. Т. кип. 90,188 К, т-ра тройной точки 54,361 К; плотн. при 273 К и нормальном давлении 1,42897 г/л, плотн. (в кг/м^3) при 300 К: 6,43 (0,5 МПа), 12,91 (1 МПа), 52,51 (4 МПа); $t_{\text{крит}}$ 154,581 К, $p_{\text{крит}}$ 5,043 МПа, $d_{\text{крит}}$ 436,2 кг/м^3; C_p^0 29,4 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{\text{исп}}$ 6,8 кДж/моль (90,1 К); S^0_{298} 205,0 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: в интервале 54–150 К $\lg p$(гПа) = 7,1648 – 377,153/T; теплопроводность 0,02465 Вт/(м·К) при 273 К; η 205,2 × × 10^{-7} Па·с (298 К).

Жидкий К. окрашен в голубой цвет; плотн. 1,14 г/см^3 (90,188 К); C_p^0 54,40 Дж/(моль·К); теплопроводность 0,147 Вт/(м·К) (90 К, 0,1 МПа); η $1{,}890 \cdot 10^{-2}$ Па·с; γ $13{,}2 \cdot 10^{-3}$ Н/м (90 К), ур-ние температурной зависимости $\gamma = -38{,}46 \cdot 10^{-3}(1 - T/154{,}576)^{11/9}$ Н/м; n_D 1,2149 (λ = = 546,1 нм; 100 К); неэлектропроводен; молярная магн. восприимчивость $7{,}699 \cdot 10^{-3}$ (90,1 К).

Твердый К. существует в неск. кристаллич. модификациях. Ниже 23,89 К устойчива α-форма с объемноцентрир. ромбич. решеткой (при 21 К и 0,1 МПа $a = 0{,}55$ нм, $b = 0{,}382$ нм, $c = 0{,}344$ нм, плотн. 1,46 г/см^3), при 23,89–43,8 К β-форма с гексагон. кристаллич. решеткой (при 28 К и 0,1 МПа $a = 0{,}3307$ нм, $c = 1{,}1254$ нм), выше 43,8 К существует γ-форма с кубич. решеткой ($a = 0{,}683$ нм); ΔH^0 полиморфных переходов $\gamma \rightarrow \beta$ 744 Дж/моль (43,818 К), $\beta \rightarrow \alpha$ 93,8 Дж/моль (23,878 К); тройная точка β–γ–газообразный К.: т-ра 283 К, давление 5,0 ГПа; $\Delta H^0_{\text{пл}}$ 443 Дж/моль; ур-ние температурной зависимости плотности $d = 1{,}5154 - 0{,}004220T$ г/см^3 (44–54 К). α-, β- и γ-O_2 кристаллы светло-синего цвета. Модификация β антиферромагнитна, α и γ парамагнитны, их магн. восприимчивость соотв. $1{,}760 \cdot 10^{-3}$ (23,7 К) и $1{,}0200 \cdot 10^{-5}$ (54,3 К). При 298 К и повышении давления до 5,9 ГПа К. кристаллизуется, образуя окрашенную в розовый цвет гексагон. β-форму ($a = 0{,}2849$ нм, $c = 1{,}0232$ нм), а при повышении давления до 9 ГПа оранжевую ромбич. ε-форму (при 9,6 ГПа a = = 0,42151 нм, $b = 0{,}29567$ нм, $c = 0{,}66897$ нм, плотн. 2,548 г/см^3).

Р-римость К. при атм. давлении и 293 К (в см^3/см^3): в воде 0,031, этаноле 0,2201, метаноле 0,2557, ацетоне 0,2313; р-римость в воде при 373 К 0,017 см^3/см^3; р-римость при 274 К (в % по объему): в перфторбутилтетрагидрофуране 48,5, перфтордекалине 45,0, перфтор-1-метилдекалине 42,3. Хорошие твердые поглотители К. платиновая чернь и активный древесный уголь. Благородные металлы в расплавл. состоянии поглощают значит. кол-ва К., напр. при 960 °С один объем серебра поглощает ~ 22 объема К., к-рый при

охлаждении почти полностью выделяется. Способностью поглощать К. обладают мн. твердые металлы и оксиды, при этом образуются иестехиометрич. соединения.

К. отличается высокой хим. активностью, образуя соед. со всеми элементами, кроме He, Ne и Ar. Атом К. в хим. соед. обычно приобретает электроны и имеет отрицат. эффективный заряд. Соед., в к-рых электроны оттягиваются от атома К., крайне редки (напр., OF_2). С простыми в-вами, кроме Au, Pt, Xe и Kr, К. реагирует непосредственно при обычных условиях или при нагр., а также в присут. катализаторов. Р-ции с галогенами проходят под действием электрич. разряда или УФ излучения. В р-циях со всеми простыми в-вами, кроме F_2, К. является окислителем.

Мол. К. образует три разл. ионные формы, каждая из к-рых дает начало классу соед.: O_2^- – супероксидам, O_2^{2-} – пероксидам (см. *Пероксидные соединения неорганические, Пероксидные соединения органические*), O_2^+ – *диоксигенильным соединениям*. Озон образует озониды, в к-рых ионная форма К O_3^-. Молекула O_2 присоединяется как слабый лиганд к иек-рым комплексам Fe, Co, Mn, Cu. Среди таких соед. важное значение имеет гемоглобин, к-рый осуществляет перенос К в организме теплокровных.

Р-ции с К., сопровождающиеся интенсивным выделением энергии, наз. *горением*. Большую роль играют взаимод. К. с металлами в присут. влаги – атм. *коррозия металлов*, а также дыхание живых организмов и гниение. В результате гниения сложные орг. в-ва погибших животных и растений превращаются в более простые и в конечном счете в CO_2 и воду.

С водородом К. реагирует с образованием воды и выделением большого кол-ва тепла (286 кДж на моль H_2). При комнатной т-ре р-ция идет крайне медленно, в присут. катализаторов – сравнительно быстро уже при 80–100 °С (эту р-цию используют для очистки H_2 и инертных газов от примеси O_2). Выше 550 °С р-ция H_2 с O_2 сопровождается взрывом.

Из элементов I гр. наиб. легко реагируют с К. Rb и Cs, к-рые самовоспламеняются на воздухе, K, Na и Li реагируют с К. медленнее, р-ция ускоряется в присут. паров воды. При сжигании щелочных металлов (кроме Li) в атмосфере К. образуются пероксиды M_2O_2 и супероксиды MO_2. С элементами подгруппы IIa К. реагирует сравнительно легко, напр., Ba способен воспламеняться на воздухе при 20–25 °С, Mg и Be воспламеняются выше 500 °С; продукты р-ции в этих случаях – оксиды и пероксиды. С элементами подгруппы IIб К. взаимод. с бо́льшим трудом, р-ция К. с Zn, Cd и Hg происходит только при более высоких т-рах (известны породы, в к-рых Hg содержится в элементарной форме). На пов-стях Zn и Cd образуются прочные пленки их оксидов, предохраняющие металлы от дальнейшего окисления.

Элементы III гр. реагируют с К. только при нагр., образуя оксиды. Компактные металлы Ti, Zr, Hf устойчивы к действию К. С углеродом К. реагирует с образованием CO_2 и выделением тепла (394 кДж/моль); с аморфным углеродом р-ция протекает при небольшом нагревании, с алмазом и графитом – выше 700 °С.

С азотом К. реагирует лишь выше 1200 °С с образованием NO, к-рый далее легко окисляется К. до NO_2 уже при комнатной т-ре. Белый фосфор склонен к самовозгоранию на воздухе при комнатной т-ре.

Элементы VI гр. S, Se и Te реагируют с К. с заметной скоростью при умеренном нагревании. Заметное окисление W и Mo наблюдается выше 400 °С, Cr – при значительно более высокой т-ре.

К. энергично окисляет орг. соединения. Горение жидких топлив и горючего газа происходит в результате р-ции К. с углеводородами.

Получение. В пром-сти К. получают *воздуха разделением*, гл. обр. методом низкотемпературной ректификации. Его производят также наряду с H_2 при пром. электролизе воды. Выпускают газообразный технол. К. (92–98% O_2), техн. (1-й сорт 99,7% O_2, 2-й сорт 99,5% и 3-й сорт 99,2%) и жидкий (не менее 99,7% O_2). Производится также К. для лечебных целей («медицинский кислород», содержащий 99,5% O_2).

Для дыхания в замкнутых помещениях (подводные лодки, космич. аппараты и др.) используют твердые источники К., действие к-рых основано на самораспространяющейся экзотермич. р-ции между носителем К. (хлоратом или перхлоратом) и горючим. Напр., смесь $NaClO_3$ (80%), порошка Fe (10%), BaO_2 (4%) и стекловолокна (6%) прессуют в виде цилиндров; после поджигания такая кислородная свеча горит со скоростью 0,15–0,2 мм/с, выделяя чистый, пригодный для дыхания К. в кол-ве 240 л/кг (см. *Пиротехнические источники газов*).

В лаборатории К. получают разложением при нагр. оксидов (напр., HgO) или кислородсодержащих солей (напр., $KClO_3$, $KMnO_4$), а также электролизом водного р-ра NaOH. Однако чаще всего используют пром. К., поставляемый в баллоиах под давлением.

Определение. Концентрацию К. в газах определяют с помощью ручных газоанализаторов, напр. волюмометрич. методом по изменению известного объема анализируемой пробы после поглощения из нее O_2 р-рами – медноаммиачным, пирогаллола, $NaHSO_3$ и др. Для непрерывного определения К. в газах применяются автоматич. термомагн. газоанализаторы, основанные на высокой магн. восприимчивости К. Для определения малых концентраций К. в инертных газах или водороде (менее 1%) используют автоматич. термохим., электрохим., гальванич. и др. газоанализаторы. С этой же целью применяют колориметрич. метод (с использованием прибора Мугдана), основаный на окислении бесцв. аммиачного комплекса Cu(I) в яркоокрашенное соед. Cu(II). К., растворенный в воде, определяют также колориметрически, напр. по образованию красного окрашивания при окислении восстановленного индигокармина. В орг. соед. К. определяют в виде CO или CO_2 после высокотемпературного пиролиза анализируемого в-ва в потоке инертного газа. Для определения концентрации К. в стали и сплавах используют электрохим. датчики с твердым электролитом (стабилизированный ZrO_2). См. также *Газовый анализ, Газоанализаторы*.

Применение. К. используют как окислитель: в металлургии – при выплавке чугуна и стали (в доменном, кислородно-конвертерном и мартеновском произ-вах), в процессах шахтной, взвешенной и конвертерной плавки цветных металлов; в прокатном произ-ве; при огневой зачистке металлов; в литейном произ-ве; при термитной сварке и резке металлов; в хим. и нефтехим. пром-сти – при произ-ве HNO_3, H_2SO_4, метанола, ацетилена, формальдегида, оксидов, пероксидов и др. в-в. К. используют в лечебных целях в медицине, а также в кислородно-дыхат. аппаратах (в космич. кораблях, на подводных судах, при высотных полетах, подводных и спасательных работах). Жидкий К. – окислитель для ракетных топлив; его используют также при взрывных работах, как хладагент в лаб. практике.

Произ-во К. в США 10,75 млрд. м^3 (1985); в металлургии потребляется 55% производимого К., в хим. пром-сти – 20%.

К. нетоксичен и негорюч, но поддерживает горение. В смеси с жидким К. взрывоопасны все углеводороды, в т. ч. масла, CS_2. Наиб. опасны малорастворимые горючие примеси, переходящие в жидком К. в твердое состояние (напр., ацетилен, пропилен, CS_2). Предельно допустимое содержание в жидком К.: ацетилена 0,04 см^3/л, CS_2 0,04 см^3/л, масла 0,4 мг/л.

Газообразный К. хранят и транспортируют в стальных баллонах малой (0,4–12 л) и средней (20–50 л) емкости при давлении 15 и 20 МПа, а также в баллонах большой емкости (80–1000 л при 32 и 40 МПа), жидкий К. в сосудах Дьюара или в спец. цистернах. Для транспортировки жидкого и газообразного К. используют также спец. трубопроводы. Кислородные баллоны окрашены в голубой цвет и имеют надпись черными буквами «кислород»

Впервые К. в чистом виде получил К. Шееле в 1771. Независимо от него К. был получен Дж. Пристли в 1774. В 1775 А. Лавуазье установил, что К.– составная часть воздуха, к-т и содержится во мн. в-вах.

Лит Глизманенко Д Л, Получение кислорода, 5 изд, М, 1972, Разумовский С Д, Кислород–элементарные формы и свойства, М, 1979, Термодинамические свойства кислорода, М, 1981 *Я. Д Зельвенский.*

КИСЛОРО́ДА ФТОРИ́ДЫ. Дифторид OF_2 – бесцв. ядовитый газ с неприятным запахом. Длина связи O—F 0,1412 им, угол FOF 103,17°; μ $0{,}40 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Т. пл. −223,8 °С, т. кип. −145,05 °С; выше 200 °С разлагается; ур-ние температурной зависимости плотн. для жидкости: $d = 2{,}190–0{,}00523T$ г/см^3 (плотн. 1,521 г/см^3 при −145 °С); для газа C_p^0 43,49 Дж/(моль·К), $\Delta H_{обр}^0$ 24 5 кДж/моль, S_{298}^0 247,4 Дж/(моль·К); $\Delta H_{исп}^0$ 11,1 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(Па) = 9,3491 − 555,42/T (78 ⩽ T ⩽ 128 К); η 0,283 мПа·с (−145 °С). Смешивается в любых соотношениях с жидкими O_2, O_3 и F_2, умеренно раств. в воде, плохо – в др. полярных р-рителях. Медленно реагирует с водой и р-рами щелочей, давая O_2 и F^-. Реагирует с большинством простых в-в, особенно при нагревании. Сильный окислитель и фторирующий реагент. Фторирует SO_2, NO_2, Cl_2, фотохимически фторирует Kr, ClF_3, SO_3 и др. Р-ция OF_2 с Cl_2 при поджигании имеет взрывной характер и приводит к образованию ClF и O_2. Получают OF_2 взаимод. F_2 с холодным разб. р-ром щелочи, реже – р-цией Na_2O с F_2 или воды с F_2 в присут. фторидов щелочных металлов. Образуется при электролизе расплавов KH_2F_3, содержащих воду.

Диоксидифторид O_2F_2 – оранжевый ядовитый газ. Длина связи F—O 0,1575 нм, O—O 0,1217 нм, угол OOF 109,5°, диэдральный угол между плоскостями OOF 87,5°. Т. пл. −154 °С, т. кип. −57 °С (с разл.); ур-ние температурной зависимости плотн. для жидкости: $d = 2{,}074–0{,}00291T$ г/см^3 (117 ⩽ T ⩽ 286 К); для газа C_p^0 61,1 Дж/(моль·К), $\Delta H_{обр}^0$ 19,8 кДж/моль, S_{298}^0 273 Дж/(моль·К); $\Delta H_{исп}^0$ 19,2 кДж/моль; ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(Па) = 9,640−1000/T (141 ⩽ T ⩽ 173 К). Раств. в жидком HF (6,2 и 13,1 г в 100 г соотв. при −97 и −87 °С), фреонах, не раств. в жидких F_2 и O_2. Сильный окислитель и фторирующий реагент. Взаимод. с Xe, металлами, включая Ag, Au, Pt. С фторидами металлов, B, P, As и др. образует соли диоксигенила, напр. O_2PtF_6, O_2AgF_4, $(O_2)_2NiF_6$ (см. *Диоксигенильные соединения*).

Получают O_2F_2 из O_2 и F_2 при низких т-рах и давлениях в тлеющем разряде, с помощью фотохим. (ртутная лампа) или радиац. активации, при взаимод. O_2 с атомарным F.

В электрич. разряде в смеси O_2 и F_2 также образуются: триоксидифторид (фторид озона) O_3F_2 – в жидком виде имеет темно-красный цвет, т. пл. −189 °С, т. кип. −60 °С (с разл.); тетраоксидифторид O_4F_2 – в твердом состоянии имеет красно-коричневый цвет, т. пл. −191 °С (с разл.); пентаоксидифторид O_5F_2 – при −196 °С красновато-коричневое масло, разлагается при −183 °С; гексаоксидифторид O_6F_2 – при −213 °С кристаллы с металлич. блеском, разлагается с выделением O_3 при −183 °С. Все они взрываются при быстром нагревании.

Известны также своб. радикалы OF (промежут. соед. при термич. и фотохим. разложении OF_2) и O_2F (промежут. соед. при разложении O_2F_2, при низких т-рах примесь к OF_2 и O_2F_2).

К. ф. – перспективные окислители или добавки к окислителям ракетного топлива; OF_2 и O_2F_2 источники атомарного F; O_2F_2 реагент для удаления соед. Pu с металлич. пов-стей.

Лит Никитин И В, Росоловский В Я «Успехи химии», 1971, т 40, в 11, с 1913 34, Ebsworth E A V, Connor J A, Turner J J, The chemistry of oxygen, Oxf, 1973 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v 16), Oxf, 1973 *Э Г Раков*

КИСЛОРО́ДНЫЙ И́НДЕКС, см *Пожарная опасность.*

КИСЛО́ТНОЕ ЧИСЛО́, масса KOH (в мг), необходимая для нейтрализации 1 г орг. в-ва. Характеризует содержание в в-ве своб. к-т. Равно разности между числом омыления и эфирным числом. Определяют по ф-ле:

$$\text{К. ч.} = \frac{5{,}61 \cdot V}{a},$$

где V – объем (в мл) 0,1 н спиртового р-ра KOH, пошедшего на титрование, a – навеска в-ва (в г). При определении К. ч. восков и смол в качестве р-рителя используют смесь ксилола (бензола) и абс. спирта. На основании К. ч. может быть определена мол. масса к-ты или средняя мол. масса смеси к-т по ф-ле M = 56104 : К. ч. Применяют К. ч. при анализе жиров, восков, эфирных масел и др. Для алкидных смол, напр., К. ч. составляет 20–100, для пчелиного воска – 62–70, для растит. масла – 1–10. *С И. Обтемперанская*

КИСЛО́ТНО-ОСНО́ВНОЕ ТИТРОВА́НИЕ, метод определения оснований (акцепторов протонов) и к-т (доноров протонов) при их нейтрализации р-ром соотв. к-ты или основания. Взаимодействие к-т и оснований в протонных р-рителях сводится к р-ции: $SH_2^+ + S^- \rightleftarrows 2SH$, где SH – р-ритель (в водных р-рах – $H_3O^+ + OH^- \rightleftarrows 2H_2O$); при этом константа автопротолиза р-рителя $K_{SH} = [SH_2^+][S^-]$. Титрантами служат обычно р-ры сильных к-т и оснований. Для определения концентрации р-ров оснований используют $KH(IO_3)_2$, гидрофталат K, янтарную и бензойную к-ты, для определения концентрации р-ров к-т – $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Na_2CO_3, $(HOCH_2)_3CNH_2$.

Конечную точку титрования обнаруживают потенциометрически (обычно с использованием стеклянного электрода), кондуктометрически, спектрофотометрически или др. методами, а также визуально с помощью кислотно-основных *индикаторов*. Индикатор подбирают так, чтобы область pH перехода его окраски располагалась возможно более симметрично относительно pH в точке эквивалентности. Скачок титрования, т. е. резкое изменение pH вблизи точки эквивалентности, тем больше, чем сильнее титруемая к-та (основание) и чем выше ее концентрация. Чем больше скачок, тем меньше погрешность определения. Для усиления кислотности в-в иногда используют комплексообразование, напр. H_3BO_3 титруют в присут. маннита.

К-ты с $pK_a > 7$ и основания с $pK_b < 7$ можно оттитровать только в неводных р-рителях, усиливающих их кислотные или основные св-ва. Для титрования слабых к-т применяют р-рители с протоноакцепторными св-вами (этилендиамин, ДМФА), для титрования оснований – с протонодонорными св-вами (ледяная CH_3COOH, HCOOH). Если K_{SH} р-рителя низка, а его диэлектрич. проницаемость высока, наблюдается большой скачок титрования. Р-рители с более низкой, чем у воды, K_{SH} (CH_3OH, C_2H_5OH) используют для титрования заряженных к-т, напр. NH_4^+. Кислые (основные) р-рители обладают дифференцирующим действием, поэтому в их среде можно оттитровать последовательно несколько к-т (оснований) в смеси. Конечную точку при титровании в неводных р-рителях обычно фиксируют потенциометрически, измеряя потенциал стеклянного электрода как ф-цию добавленного кол-ва титранта.

К.-о. т. применяют для определения функц. групп орг. соед. (напр., гидроксильной, карбоксильной, карбонильной, сульфо- и аминогрупп), а также хим. элементов (S, N, C, Cl, Br, F, P и др., входящих в состав к-т или оснований).

Лит Гуляницкий А, Реакции кислот и оснований в аналитической химии, пер с польск., М, 1975, Скуг Д, Уэст Д, Основы аналитической химии, пер с англ, т 1, М, 1979 *Г В Прохорова*

КИСЛО́ТНО-ОСНОВНО́Й КАТА́ЛИЗ (кислотно-основный катализ), ускорение хим. р-ций в присут. к-т и оснований. В качестве катализаторов используют: в гомог. кислотном катализе протонные к-ты (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, $CH_3C_6H_4SO_2OH$ и др.) в воде и водно-орг р-рителях, апротонные к-ты ($AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$ и др) в неводных р-рителях, сверхкислоты (HF SbF_5, HSO_3F SbF_5 и др.) в неводных р-рителях; в гетерог кислотном катализе прир глины, аморфные и кристаллич. алюмосиликаты, фосфорную и полифосфорные к-ты, нанесенные на носитель, катиониты, в гомог. основном катализе оксиды щелочных металлов, амины в воде, орг. и водно-орг. р-рителях; в гетерог основном катализе - оксиды металлов (CaO, MgO и др.).

При К.-о. к. в большинстве случаев из реагентов и катализатора в равновесных стадиях образуются реакционноспособные (а также нереакционноспособные) комплексы разл. состава, к-рые являются ионизир. формой реагента. В лимитирующих стадиях комплексы превращ. в продукты р-ции. В случае р-ции с одним реагентом (Р) эти стадии выражаются ур-нием:

$$P_1 + Кат \overset{K_i}{\rightleftarrows} P_1Кат \overset{k_{ист}}{\rightarrow} Продукты + Кат, \qquad (1)$$

где Кат – разл. формы катализатора: недиссоциир. к-ты или основания, ионы или ионные пары, образующиеся при их ионизации; $P_1Кат$ – комплексы; K_i – константа равновесия образования комплексов $P_1Кат$; $k_{ист}$ – элементарная константа скорости превращ. комплексов в продукты.

В случае р-ции двух реагентов ($P_1 + P_2 \rightarrow$ Продукты; $P_1 + P_2 \rightarrow$ Продукты) реакционноспособный комплекс образуется, как правило, из комплекса одного реагента с несвязанным в комплекс др. реагентом:

$$P_1Кат + P_2 \overset{K_к}{\rightleftarrows} P_1Кат\,P_2 \overset{k_{ист}}{\rightarrow} Продукты + Кат, \qquad (2)$$

где $K_к$ – константа равиовесия образования комплексов $P_1Кат\,P_2$.

Константы равновесия K_i и $K_к$ выражают ур-ниями:

$$K_i = \frac{c_{P_1}}{c_{P_1Кат}} \frac{a_{Кат} f_{P_1}}{f_{P_1Кат}}, \qquad (3)$$

$$K_к = \frac{c_{P_1Кат}\, c_{P_2}}{c_{P_1КатP_2}} \frac{f_{P_1Кат} f_{P_2}}{f_{P_1КатP_2}}, \qquad (4)$$

где (здесь и далее) a, c, f – соотв. термодинамич. активность, концентрация и коэф. активности реагирующих частиц; $a_{Кат} f_{P_1}/f_{P_1Кат}$ – ф-ция, характеризующая способность среды переводить реагенты в комплексы РКат.

При варьировании в широких пределах $c_{Кат}$ реализуются (особенно в р-рах) неск. маршрутов р-ции – хим. превращений, приводящих к образованию одних и тех же продуктов через реакционноспособные комплексы (РК) разл. состава. В р-ре с постоянной $c_{Кат}$ скорость р-ции по каждому маршруту W_i выражается ур-нием:

$$W_i = (k_{ист})_i \left(\frac{a^*}{f^*}\right)_i = (k_{ист})_i \left(\frac{a_{РК}}{f^*}\right)_i = (k_{ист})_i\, c_{РК} \frac{f_{РК}}{f^*}, \qquad (5)$$

где $(k_{ист})_i$ – элементарная коистанта скорости по i-му маршруту, a^* и f^* – относятся к активир. комплексу. Из опытных данных следует, что множитель $f_{РК}/f^*$ не изменяется при варьировании $c_{Кат}$ и его приравнивают к единице. В р-ре с постоянной $c_{Кат}$ наблюдаемая скорость р-ции $W = \sum W_i$.

Экспериментально определяют эффективную константу скорости $k_{эфф}$, характеризующую скорость р-ции при постоянной т-ре и наличии катализатора определенного состава. В ур-ниях для связи $k_{эфф}$ со св-вами катализатора учитывают все его комплексы с реагентом: реакционноспособные $(РКат)_{РК}$ и нереакционноспособные $(РКат)_{НРК}$. Напр., при кислотном гидролизе амидов, анилидов ионизированная по атому азота форма является реакционноспособной, ионизированная по карбонильной группе – либо намного менее реакционноспособна, либо нереакционноспособна.

Для описания влияния ионизирующих св-в среды на $k_{эфф}$ совместно решают ур-ние материального баланса для текущих концентраций реагентов и ур-ния (3) и (5) в случае р-ции одного реагента и дополнительно ур-ние (4) для р-ции двух реагеитов. Напр, для р-ции, протекающей по схеме (2):

$$k_{эфф} = \frac{W}{c_{P_1} c_{P_2}} = \frac{\sum k_{ист} \left(a_{Кат} \frac{f_{P_1}}{K_i}\right)_{РК} \cdot \frac{f_{P_2}}{K_к f_{P_1КатP_2}}}{\left[1 + \sum \left(\frac{a_{Кат} f_{P_1}}{K_i f_{P_1Кат}}\right)_{РК} + \sum \left(\frac{a_{Кат} f_{P_1}}{K_i f_{P_1Кат}}\right)_{НРК}\right]\left[1 + \sum \frac{a_{Кат} f_{P_2}}{K_i f_{P_2Кат}}\right]}, \qquad (6)$$

В случае р-ции двух реагентов, если один (P_2) является компонентом р-рителя (напр., H_2O при гидролизе в водных р-рах), прн условии $c_{P_2} \gg c_{P_1}$ вычисляют эффективную константу скорости первого порядка, включающую термодинамич. активность р-рителя.

В р-циях P_1 с P_2 в р-рах к-т и оснований реакционноспособный комплекс состава $P_1КатP_2$ может получаться и в лимитирующей стадии из ионизир. формы одного реагента и неионизир. формы другого:

$$P_1Кат + P_2 \xrightarrow{\text{медленно}} P_1КатP_2 \xrightarrow{\text{быстро}} Продукты + Кат. \qquad (7)$$

В этом случае для описания влияния ионизирующих св-в среды на $k_{эфф}$ пригодно ур-ние (6), при замене величины $(f_{P_2} c_{P_2})/(K_к f_{P_1КатP_2})$ на термодинамич. активность растворителя.

Поскольку крайне редко удается установить прямыми физ. методами состав и концентрацию промежут. комплексов, в настоящее время основным методом установления их состава, детального механизма р-ции и вычисления величин K_i и $K_к$ является кинетич. метод, основанный на применении ур-ний типа (6) для объяснения наблюдаемой зависимости $k_{эфф}$ от ионизирующей способности среды. Для этого измеряют $k_{эфф}$ в широком диапазоне $c_{Кат}$ в р-ре и подбирают ф-ции $a_{Кат} f_P/f_{РКат}$ для описания влияния среды на $k_{эфф}$.

Наиб. исследованы каталитич. св-ва сильных к-т в водных р-рах. Ионизирующая способность таких р-ров обусловлена образованием комплексов реагента: 1) с сольватированным протоном и 2) с недиссоциированной к-той. К первым относятся протонир. форма реагента и ее комплексы с р-рителем. В этом случае $a_{Кат} f_P/f_{РКат}$ выражают (для водных р-ров) ф-циями $h_0 = a_{H_3O^+} f_P/f_{РН^+}$, $h_0 a_{H_2O}$ и $h_0 a_{H_2O}^2$, где h_0 – измеренная индикаторным методом кислотность среды, $f_{РН^+}$ – коэф. активности протонир. формы реагента. Ко вторым относятся комплексы реагента с к-той (НА) и ее гидратами. При этом $a_{Кат} f_P/f_{РКат}$ принимает значения $a_{НА}$, $a_{НА} a_{H_2O}$ и др. При гидролизе нек-рых карбонильных соед. $a_{Кат} f_P/f_{РКат} = c_{H_2O}$.

Однозначную информацию о составе реакционноспособных комплексов, как правило, получают на основании данных по изменению $k_{эфф}$ в р-рителе постоянного состава при варьировании $c_{Кат}$ в широких пределах в условиях малой степени связывания реагента в комплексы. Наиб. простые зависимости получают для р-ции одного реагента, когда он равновесно связывается только в один реакционноспособный комплекс. В таком случае ур-ние (4) упрощается:

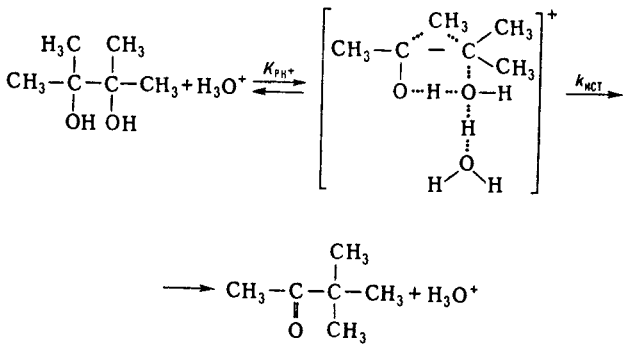
$$k_{эфф} = \frac{k_{ист} a_{Кат} \frac{f_P}{f_{РКат}}}{K_i + a_{Кат} \frac{f_P}{f_{РКат}}}. \qquad (8)$$

Опытным путем установлено, что в водных р-рах сильных к-т $k_{ист}$ не зависит от $c_{Кат}$. K_i, по определению, не должно завнсеть от $c_{Кат}$. Вопрос о влиянии состава смешанного р-рителя на $k_{ист}$ пока достаточно не исследован. В условиях, когда K_i и $(a_{Кат} f_P)/f_{РКат}$ соизмеримы, по ур-нию (8) вычисляют раздельно $k_{ист}$ и K_i. При $a_{Кат} f_P/f_{РКат} \gg K_i$ величина $k_{эфф} = k_{ист}$; при $a_{Кат} f_P/f_{РКат} \ll K_i$ имеет место соотношение:

$$\frac{k_{эфф}}{a_{Кат} f_P/f_{РКат}} = \frac{k_{ист}}{K_i} = \text{const}.$$

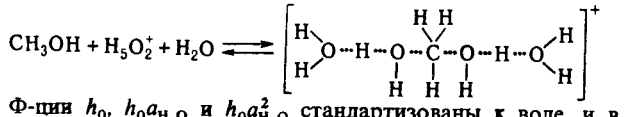
Ниже приведен пример, раскрывающий природу каталитич. действия водных р-ров к-т в условиях, когда реакционноспособный комплекс образуется и превращ. в продукты согласно схеме (1) при условии, что $a_{Кат} f_P/f_{РКат} \ll K_i$. Ионизирующая способность среды из-за превращ. реагента в

протонир. форму и ее комплексы с H_2O проявляется при наличии зависимостей $K_{эфф}/h_0 = const$, $k_{эфф}/(h_0 a_{H_2O}) = const$ $k_{эфф}/(h_0 a_{H_2O}^2) = const$. Если в р-ции $k_{эфф}/h_0 = const$ ($\lg k_{эфф} + H_0 = const$, где $H_0 = -\lg h_0$ – ф-ция кислотности Гаммета), то $a_{Кат} f_P / f_{Кат} = h_0$ и реакционноспособным комплексом является протонир. форма реагента PH_3O^+. Такая закономерность имеет место при проведении пинаколиновой перегруппировки в конц. H_2SO_4:



При варьировании $c_{Кат}$ значение $k_{эфф}/(h_0 a_{H_2O})$ постоянно в р-циях дегидратации, напр. 2-фенил-2-пропанола в серной к-те, 2-метил-2-бутанола в азотной к-те. Следовательно, $a_{Кат} f_P / f_{PKат}$ равно $h_0 a_{H_2O}$ и реакционноспособным является комплекс молекулы воды с протонир. формой реагента.

Имеется и пример постоянства $k_{эфф}/(h_0 a^2_{H_2O})$, что наблюдается в р-ции изотопного обмена атома кислорода в CH_3OH, протекающего в серной и хлорной к-тах. В этом случае $a_{Кат} f_P / f_{PKат} = h_0 a^2_{H_2O}$ и реакционноспособным является симметричный комплекс:



Ф-ции h_0, $h_0 a_{H_2O}$ и $h_0 a^2_{H_2O}$ стандартизованы к воде, и в сильно разбавленных р-рах сильных к-т они численно равны концентрации ионов $H_5O_2^+$ в моль/л. В таких р-рах для приведенных выше р-ций при варьировании $c_{Кат}$ должно соблюдаться постоянство значений $k_{эфф}/c_{H_5O_2^+}$. При гидролизе нек-рых амидов, анилидов, сложных эфиров $k_{эфф}/c_{H_5O_2^+}$ постоянно не только в разбавленных, но и в конц. водных р-рах $HClO_4$, H_2SO_4. Если гидролиз протекает по схеме (1), то реакционноспособный комплекс образуется из реагента и иона $H_5O_2^+$, а выраженная в концентрациях константа равновесия $K_{H_5O_2^+}$ не изменяется при варьировании $c_{Кат}$:

$$P + H_5O_2^+ \rightleftarrows PH_5O_2^+; \quad K_{H_5O_2^+} = \frac{c_P c_{H_5O_2^+}}{c_{PH_5O_2^+}}.$$

Не исключено, что $k_{эфф}/c_{H_5O_2^+} = const$ из-за того, что р-ция протекает по схеме (7).

Ионизирующая способность среды из-за комплексообразования реагента с молекулами недиссоциир. сильной к-ты и ее гидратом проявляется при наличии зависимостей $k_{эфф}/a_{HA} = const$, $k_{эфф}/(a_{HA} a_{H_2O}) = const$ и др. В первом случае $a_{Кат} f_P / f_{PKат} = const$ и реакционноспособный комплекс имеет состав PHA; такая закономерность, напр., реализуется при дегидратации β-фенил-β-гидроксипропионовой к-ты и 2-(4-метоксифенил)-2-пропанола в серной к-те. Во втором случае $a_{Кат} f_P / f_{PKат} = a_{HA} a_{H_2O}$ и комплекс имеет состав $PHAH_2O$. Гидрат $HA \cdot H_2O$ можно рассматривать и как ионную пару $H_3O^+A^-$. Каталитич. активность гидратов сильных к-т проявляется в р-циях дегидратации 1-фенилэтанола в хлорной к-те, гидратации *цис*-коричиой к-ты и рацемизации β-фенил-β-гидроксипропионовой к-ты в серной к-те.

Согласно ур-нию (6), должен наблюдаться максимум $k_{эфф}$ в зависимости от $c_{Кат}$, если наряду с реакционноспособными образуются и иереакционноспособные комплексы и при увеличении $c_{Кат}$ значение $a_{Кат} f_P / f_{PKат}$ для нереакционноспособных комплексов возрастает быстрее и более резко, чем для реакционноспособных. Напр., если $a_{Кат} f_P / f_{PKат}$ равно $c_{H_3O^+}$ для реакционноспособных комплексов и равно h_0, либо $h_0 a_{H_2O}$ для нереакционноспособных.

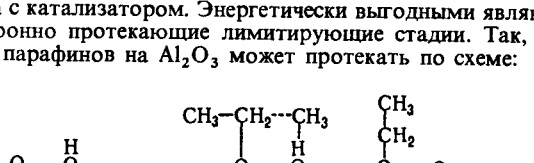
В водных р-рах слабых к-т каталитич. активность проявляют ионы и недиссоциир. молекулы к-ты. Взаимосвязь между каталитич. активностью слабых к-т и их константами диссоциации в нек-рых случаях удается описать корреляц. ур-нием Брёнстеда.

В сильно разбавленных водных р-рах оснований наблюдается постоянство $k_{эфф}/c_{OH^-}$ при варьировании c_{OH^-}. Обоснованных количеств. характеристик ионизирующей способности умеренно конц. и конц. р-ров оснований пока нет.

Добавление солей к водным р-рам к-т и оснований существенно изменяет их каталитич. активность; в случае слабых к-т и оснований изменяется степень их диссоциации иа ионы из-за иаличия общего иона и увеличения ионной силы р-ра. В случае сильных к-т изменяются величины h_0, a_{HA}, a_{H_2O}, что приводит к увеличению относит. концентрации комплексов, образующихся из частиц $H_3O^+A^-$, HA, а также усилению реакц. способности ионов $H_5O_2^+$, напр. при гидролизе в условиях, когда $a_{Кат} f_P / f_{PKат} = c_{H_5O_2^+}$. В случае сильных оснований катионы металлов усиливают каталитич. действие сольватир. ионов OH^-. Лимитирующие стадии катализируемых к-тами и основаниями р-ций часто осуществляются по синхронным механизмам.

В неводных р-рителях к-ты и основания образуют преим. мол. комплексы. Каталитич. действие апротонных к-т обусловлено образованием из них и реагентов мол. реакционноспособных комплексов. Катиониты в Н-форме и нанесенные кислотные катализаторы обладают каталитич. активностью гл. обр. из-за наличия жидкой фазы, содержащей к-ту. Нанесенные кислотные катализаторы готовят нанесением на носитель (силикофосфат $SiO_2 \cdot P_2O_5$, силикагель, кварц, фосфаты) разл. жидких к-т, гл. обр. фосфорной. Каталитич. активность таких катализаторов зависит от кол-ва нанесенной к-ты на 1 г носителя и ее концентрации в жидкой фазе, зависящей от равновесного давления водяного пара над катализатором. Для характеристики ионизирующих св-в нанесенных кислотных катализаторов можно использовать такие же ф-ции $a_{Кат} f_P / f_{PKат}$, как и для р-ров.

Специфич. св-во практически всех гетерог. кислотно-основных катализаторов наличие на их пов-сти центров разл. силы (кислотной или основной), что обусловлено неоднородностью пов-сти твердых тел. Из-за наличия подобных центров образуются сильно поляризованные комплексы реагента с катализатором. Энергетически выгодными являются синхронно протекающие лимитирующие стадии. Так, крекинг парафинов на Al_2O_3 может протекать по схеме:



Лит. Гаммет Л., Основы физической органической химии, пер. с англ., М., 1972, Танабе К., Твердые кислоты и основания, пер. с англ., М., 1973, Белл Р., Протон в химии, пер. с англ., М., 1977, Винник М. И., «Кинетика и катализ», 1980, т. 21, в. 1, с. 136–58, Казанский В. Б., там же, 1987, т. 28, в. 1, с. 47–60.

М. И. Винник

КИСЛО́ТНЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ, содержат в молекуле группы SO_3H, реже COOH и поэтому хорошо раств. в воде. Производятся в виде Na-солей, диссоциирующих в воде с образованием окрашенных анионов: $KpSO_3Na \rightleftarrows KpSO_3^- + Na^+$, где Кр остаток молекулы красителя. В водных р-рах, даже при комнатной т-ре, и в присут. нейтрального электролита (напр., Na_2SO_4) мало ассоциированы.

По хим. классификации, К. к. преим. азокрасители, в т. ч. металлсодержащие (хромовые и кобальтовые комплексы

о,о'-дигидроксиазокрасителей состава 1 : 1 и 1 : 2), антрахиноновые и трифенилметановые красители. Предназначены гл. обр. для окрашивания белковых (шерсти, иатурального шелка) и полиамидных волокон. Применяют К. к. также для окрашивания кожи, бумаги, изготовления чернил.

Вследствие наличия в макромолекулах амино- и карбоксильных групп белковые волокна обладают амфотерными св-вами. В кислой среде подавляется диссоциация групп COOH и анионы красителя могут сорбироваться на положительно заряженных аминогруппах волокна с образованием ионных связей:

$$H_3\overset{+}{N}B COO^- + KpSO_3^- \overset{H^+}{\rightarrow} KpSO_3^-\overset{+}{N}H_3 B COOH$$

(*B* – макромолекула волокна).

Чем выше кислотность среды, тем выше положит. заряд волокна, и, следовательно, большее кол-во красителя сорбируется волокном.

По способности выравнивания окрасок в условиях крашения К. к. разделены на три группы (см. табл.).

ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП КИСЛОТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Показатель	Хорошо-ровняющие	Средне-ровняющие	Плохо-ровняющие
Сродство анионов красителя к кератину шерсти, кДж/моль	21 35	42 65	>80
Р-римость в воде, баллы*	>5	5 4	4 2
Диффузионная способность	Высокая	Средняя	Пониженная
Устойчивость окрасок к мокрым обработкам	Удовлетворительная	Хорошая	Очень хорошая

* Р-римость 10 г/л составляет 1 балл, 11 20 г/л 2 балла, 21 30 г/л 3 балла, 31 40 г/л 4 балла, 41 50 г/л 5 баллов.

Процесс крашения регулируют изменением pH красильного р-ра, введением нейтральных электролитов (обычно Na_2SO_4) и спец. выравнивателей (см. *Текстильно-вспомогательные вещества*). К. к., обладающие малым сродством к волокну, окрашивают его в присут. H_2SO_4, К. к. с высоким сродством в присут. солей [обычно $(NH_4)_2SO_4$ или CH_3COONH_4], медленно гидролизующихся в условиях крашения, что обеспечивает слабокислую среду. Крашение К. к. со средним сродством к волокну осуществляют в присут. CH_3COOH. Волокно быстрее сорбирует подвижные быстро диффундирующие анионы электролита, к-рые вытесняются затем анионами красителя вследствие их большего сродства к волокну. Это приводит к замедлению сорбции анионов красителя волокном, что способствует равномерному распределению красителя в волокне и достижению хорошей ровноты окраски. С этой же целью используют и выравниватели. Катионного типа выравниватели взаимод. с красителем, анионного типа с волокном, замедляя тем самым сорбцию. Выравниватели неионогенного характера образуют сольватную оболочку вокруг анионов красителя, в результате чего снижается сродство их к волокну.

В осн. шерсть окрашивают по периодич. способу, реже по непрерывному. Сначала ее обрабатывают в р-ре, содержащем Na_2SO_4 и H_2SO_4, CH_3COOH или $(NH_4)_2SO_4$ (либо CH_3COONH_4). Затем в него вливают р-р красителя, концентрация к-рого определяется требуемой интенсивностью окраски (для хорошо-, средне- и плохоровняющих К. к. pH красильного р-ра 2,5 3,5, 3,5 4,5 и 4,5 6,5 соотв.). Нагревают до кипения и красят, после чего охлаждают и окрашенный материал промывают водой. При крашении средне- и плохоровняющими К. к. для достижения хорошего качества окраски целесообразно в начале крашения использовать только часть необходимого кол-ва CH_3COOH или $(NH_4)_2SO_4$, а остаток добавлять после 35 40 мин крашения. Металлсодержащими комплексами азокрасителей состава 1 : 1 шерсть окрашивают в присут H_2SO_4 при pH 2,0 2,5, комплексами состава 1·2 в присут CH_3COOH при pH 5,5 6,0. При 100 °C К к полностью выбираются из красильного р-ра волокном, т. к. их содержание в р-ре намного меньше кислотной емкости волокна, определяемой числом своб. аминогрупп. Макс. сорбция К. к. кератином шерсти 0,9 г-экв/кг волокна.

Для печатания по шерстяным тканям и шерстяным платкам применяют металлсодержащие азокрасители (комплексы состава 1 : 2), нек-рые др. азокрасители и арилметановые (группа ксантеновых – сульфородамины) красители. Печатную краску, содержащую краситель, загуститель (альгинат Na), $(NH_4)_2SO_4$, мочевину наносят на ткань, сушат, обрабатывают насыщ. паром (102–103 °C) и тщательно промывают.

Для крашения натурального шелка используют в осн. металлсодержащие азокрасители (комплексы состава 1 : 2). Ткань обрабатывают в теплой воде (40 °C), затем вливают р-р красителя и постепенно добавляют CH_3COOH, нагревают до 95 °C. После охлаждения красильной ванны ткань промывают теплой водой и для придания блеска обрабатывают в разб. уксусной к-те. К. к. (комплексы 1 : 2) сорбируются натуральным шелком более чем на 75%; макс. сорбция 0,3 г-экв/кг волокна. О крашении полиамидных волокон см. *Крашение волокон*.

Лит. Красители для текстильной промышленности. Колористич. справочник, под ред. А. Л. Бяльского и В. В. Карпова, М., 1971; Мельников Б. Н. Морыганов П. В., Применение красителей, М., 1971. *М. Г. Романова.*

КИСЛОТОУПО́РНЫЕ ПРИРО́ДНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ, естественные горные породы и минералы, устойчивые к действию к-т (также щелочей и газов). К К. п. м. относят: основные и полукислые (огнеупорные и тугоплавкие) глины; магматич. породы, состоящие преим. из моноклинных пироксенов, т. наз. петургич. сырье; кварцевый песок, жильный кварц, горный хрусталь, асбест.

Кислотоупорные глины содержат SiO_2 55–65%, Al_2O_3 20–40%, Fe_2O_3 не более 3,5%, CaO не более 1–2%; обладают высокой и средней пластичностью; спекаются при 1120–1200 °C (с интервалом спекания не менее 100 °C), не содержат примесей серного колчедана, сидерита, гипса и др. вредных примесей. Общие ресурсы 470,8 млн. т; наиб. крупные месторождения – Веселовское, Часов-Ярское, Владимирское, Кантатское.

Петургич. сырье для каменного литья содержит не более 50% SiO_2, до 13% CaO, до 10% MgO, до 15% оксидов Fe и Al_2O_3; к нему относят базальты, андезитобазальты, траппы и др., обладающие низкой т-рой плавления, малой усадкой, хорошей кристаллизац. способностью. Ресурсы петургич. сырья весьма значительны. Наиб. крупное месторождение в СССР Берестовецкое (16,5 млн. т).

Кварцевое сырье практически моносиликатные породы и минералы содержит 95% и более SiO_2 и незначит. кол-ва Al_2O_3 (не более 2%), CaO (ок. 1,5%), Fe_2O_3 (не более 0,01–0,2%). Для изделий особого назначения используют сырье с содержанием суммы минералов некварцевого состава не более $2\cdot10^{-2}$%, Fe $5\cdot10^{-4}$%, Al $2\cdot10^{-3}$%, Na и K $4\cdot10^{-3}$%. Осн. месторождения кварцевого песка – Новоселовское (28,7 млн. т), Егановское (14 млн. т); кварцитов Шокшинское, Овчурское, Черемшанское (содержит также кварцевый песок); жильного кварца гора Хрустальная, Киштымское.

Сырьем для кислотоупорных материалов служат антофиллит-асбесты Основное месторождение Сысертское (65 тыс. т).

К. п. м. применяют в цветной, черной металлургии, в хим. и др. отраслях пром-сти для произ-ва кислотоупорной керамики (кирпичи, фарфор, спец. эмали, замазки и др.), кварцевого стекла (лаб. посуда, тигли, детали хим. реакторов и др.), разл. форм и конструкций (каменное литье, кислотоупорные цементы, бетоны) и т. д.

В качестве кислотоупорного сырья можно использовать также кислотоупорный цемент вяжущее силикатное в-во на основе прир. цементного сырья с добавками *стекла растворимого* и Na_2SiF_6 (в СССР 317 месторождений прир. цемента), металлургич. шлаки (шлакосиликаты), топливные золы ТЭЦ и др. отходы пром. предприятий.

Лит.. Григорович М Б., Блоха Н Т , Словарь по минеральному сырью для промышленности строительных материалов, М., 1976; Неметаллические полезные ископаемые СССР, М., 1984, с. 134–49, 252–70.

Л. С Сонкин, В. В. Шабалин.

СН-КИСЛО́ТЫ, орг. соед., в к-рых под действием оснований или к.-л. физ. факторов (напр., ионизирующего излучения) может происходить гетеролиз связи С—Н с образованием протона и карбаниона. Известны также ОН-, SH-, NH-, SiH-кислоты и т. д., к-рые при отрыве протона образуют соответствующие анионы. СН-кислотами м. б. насыщ. и ненасыщ. углеводороды ациклич. и циклич. строения, напр. пропилен, ацетилен, толуол, трифенилметан, инден, циклопентадиен, ацетоуксусный и малоновый эфиры, HCN, а также заряженные частицы, напр. аренониевые ионы (см. *Ареноний-катионы*).

Количеств. характеристикой СН-кислотности служит константа равновесия K р-ции:

$$RR'R''CH + B \rightleftarrows RR'R''C^- + BH^+,$$

где В – основание (р-ритель). Обычно используют значение $pK_a = -\lg K$. Аналогично характеризуют кислотность ОН-кислот и др. Для определения pK_a применяют индикаторный, полярографич. и электрохим. методы, метод переметаллирования, ионный циклотронный резонанс и др. Наличие единого параметра позволяет сопоставлять термодинамич. стабильность образующихся анионов в выбранном р-рителе. Существуют шкалы кислотности в воде, ДМСО, N-метилпирролидоне, ДМФА, 1,2-диметоксиэтане, циклогексиламине и нек-рых др., а также в газовой фазе (см. табл.).

ЗНАЧЕНИЯ pK_a НЕКОТОРЫХ СН-, ОН- И SH-КИСЛОТ

Соединение	pK_a		
	Газовая фаза	ДМСО	Вода
H—CH_3	300	~57	–
H—OH	282	31,2	15,74
H—$CH_2C_6H_5$	273	~35	
H—CH_2CN	267	31,3	24
Флуорен	254	22,6	21
H—$CH(COOCH_3)_2$	253	15,7	13,3
H—OC_6H_5	253	18,0	10
H—SC_6H_5	246	10,3	6,6

При переходе из газовой фазы в р-р термодинамич. стабильность анионов резко возрастает (значение pK_a соотв. резко снижается); нередко снижение pK_a наблюдают при переходе из диполярного апротонного р-рителя в протонодонорный.

Лит.. Реутов О. А., Белецкая И. П., Бутин К П , СН-кислоты, М., 1980; Антипин И. С., Ведерников А. Н., Коновалов А И , «Журн. орган. химии», 1985, т. 21, № 6, с. 1355–1356.

А. А. Соловьянов.

КИСЛО́ТЫ И ОСНОВА́НИЯ. Термины «кислоты» и «основания» вполне сформировались в 17 в. Их содержание неоднократно пересматривалось и дополнялось. Этот процесс происходил и происходит в острых столкновениях представителей разных взглядов на природу К. и о.

Развитие взглядов на К. и о. А. Лавуазье (1778) объяснял св-ва к-т наличием в них кислорода («кислородная теория» к-т). Однако скоро выяснилось, что очень мн. кислородсодержащие в-ва (оксиды металлов, соли и др.) не обладают кислотными св-вами, а ряд типичных к-т, напр. соляная, не содержат кислорода (Г. Дэви и Ж. Гей-Люссак 1810, 1814). Й. Берцелиус (1802–19) устранил первое из этих противоречий, приписав оксидам знак электрич. заряда. Электроотрицат. (по Берцелиусу) оксиды неметаллов образуют к-ты, электроположит. оксиды металлов – основания. В 1814 Дэви высказал мнение, что атом водорода – необходимая составная часть к-т. Ю. Либих (1833) уточнил эту «водородную теорию» к-т, показав, что кислотные св-ва обусловлены не любым атомом водорода, а лишь тем, к-рый способен замещаться металлом.

После появления теории электролитич. диссоциации С. Аррениуса (1887) сформировалась ионная теория К. и о. Согласно этой теории, к-та – водородсодержащее соед., при электролитич. диссоциации к-рого в воде образуются ионы водорода и анионы, а основание – соед., диссоциирующее с отщеплением ионов гидроксила и катионов. В дальнейшем появились разл. варианты обобщения ионной теории К. и о. применительно к неводным р-рителям. Эти варианты не противоречат, а дополняют друг друга, большинство их используется и разрабатывается в настоящее время.

Э. Франклином в 1924 создана сольвентная теория. По этой теории, К. и о.-в-ва, при растворении к-рых увеличивается концентрация соотв. катионов и анионов, образующихся при диссоциации р-рителя. В этом случае кислотно-основное взаимод. выражается схемой:

кислота + основание → соль + растворитель

Сольвентная теория способствовала исследованию К. и о. в неводных р-рах.

Учитывая комплексообразование, А. Вернер (1907) предложил теорию ангидро- и аквакислот и оснований. Согласно этой теории, в водном р-ре безводные к-ты, т. наз. ангидрокислоты (А) и ангидрооснования (В), превращаются в аквакислоты $[AOH]^-H^+$ и акваоснования $[BH]^+OH^-$, к-рые диссоциируют:

$$[AOH]^-H^+ \rightarrow [AOH]^- + H^+$$
$$[BH]^+OH^- \rightarrow [BH]^+ + OH^-$$

Хотя схемы, передающие механизм взаимод. с водой во мн. случаях неверны, взгляды Вернера дали нек-рый импульс для изучения роли воды в кислотно-основном взаимод. Из работ в этом направлении выделяются работы А. Ганча (1917–27), создавшего т. наз. хим. теорию к-т. В этой теории к-ты определены как соед. водорода, в к-рых последний м. б. замещен на металл или неметаллоподобный радикал. Важнейший признак к-т – способность давать соли. Ионизация к-т в р-ре происходит в результате их взаимод. с р-рителем. Теория содержит принципиально новое положение: в р-рах кислотные св-ва проявляются не самой к-той, а сольватир. катионами водорода. В хим. теории к-т четко сформулировано понятие об амфотерности – способности нек-рых соед. проявлять как кислотные, так и основные св-ва в зависимости от условий и природы реагентов, участвующих в кислотно-основном взаимодействии.

В 1923 были предложены две, доминирующие по сей день, теории К. и о.: протонная теория Й. Брёнстеда и Т. Лоури и электронная теория Г. Льюиса. По Брёнстеду, к-та – донор протона, а основание – акцептор его. По Льюису, к-та – в-во, к-рое может использовать неподеленную пару электронов атома др. молекулы для образования устойчивой электронной группировки одного из своих атомов, основание – в-во, обладающее неподеленной парой электронов, к-рая м. б. использована для образования устойчивой электронной группировки др. атома. Часто такой группировкой является октет электронов.

Теория, предложенная М. И. Усановичем (1939–53), объединяет электронную и протонную теории. По этой теории, к-та – в-во, способное отдавать катионы или присоединять анионы; основание – в-во, способное отщеплять анионы или присоединять катионы, напр.:

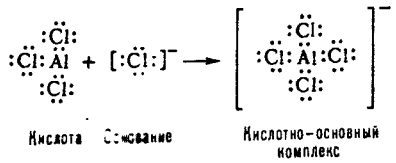
$$Fe(CN)_3 \text{ (к-та)} + 3KCN \text{ (основание)} \rightarrow K_3[Fe(CN)_6]$$
$$CH_3I \text{ (к-та)} + N(CH_3)_3 \text{ (основание)} \rightarrow (CH_3)_4NI$$

Для всех обсуждаемых теорий характерно, что в них определения К. и о. зависят от определения понятия кислотно-основного процесса, в к-ром реагирующие между собой К. и о. являются таковыми лишь по отношению друг к другу. Единой теории кислотно-основного взаимод. и, следовательно, понятий К. и о. пока нет. В настоящее время наиб. широко используются две теории К. и о.: электронная и протонная.

Электронная теория К. и о. Льюиса. Отличит. признаком К. и о. в теории Льюиса является то, что они взаимод. друг с другом с образованием донорно-акцепторной (координац.) связи:

$$A + B \rightleftarrows A{:}B,$$

где A – к-та, B – основание, A:B – кислотно-основный комплекс (продукт нейтрализации). В результате приобретенной пары электронов атомом, ответственным за кислотные св-ва рассматриваемого соед., часто возникает завершенная электронная конфигурация, напр.:



В случае взаимод. нейтральных молекул продукт р-ции [напр., $BF_3 \cdot NH_3$, $SbCl_5 \cdot O(C_2H_5)_2$] часто называют аддуктом.

К. и о. в совр. электронной теории классифицируют по типу орбиталей, принимающих участие в образовании межмол. донорно-акцепторных связей в кислотно-основном комплексе. При таком подходе все к-ты (акцепторы) разделяют на σ-, ε- и π-типы, все основания (доноры) – на *n*-, σ- и π-типы. В образовании связи между к-той и основанием принимает участие наиб. высокая в энергетич. отношении граничная мол. орбиталь основания и наиб. низкая орбиталь к-ты. По типу орбиталей, ответственных за их образование, донорно-акцепторные комплексы разделяют на 9 типов: *nν* (напр., $R_3N \cdot MeX_n$), *nσ* ($R_3N \cdot I_2$), σν ($RX \cdot MeX_n$), σσ ($RX \cdot I_2$), σπ ($RX \cdot ArH$), *πν* ($ArH \cdot MeX_n$), *πσ* ($ArH \cdot I_2$) и ππ ($ArH \cdot$ ТЦХД), где первыми в скобках указаны доноры, вторыми – акцепторы; R – алкил, Me – металл и X – галоген; ТЦХД – тетрацианохинодиметан. Любое основание может вступать во взаимод. с любой к-той. Одно и то же соед. в зависимости от партиера может выступить как основание или как к-та. О специфичности кислотно-осиовного взаимодействия см. *«Жестких» и «мягких» кислот и оснований принцип.*

Р-ции между К. и о. Льюиса иллюстрируют след. примеры:

Кислота		Основание		Кислотно-основный комплекс
H^+	+	OH^-	⇄	H_2O
CO_2	+	H_2O	⇄	H_2CO_3
$AlCl_3$	+	Cl^-	⇄	$[AlCl_4]^-$
BF_3	+	$(C_2H_5)_2O$	⇄	$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$
$Zn(OH)_2$	+	$2OH^-$	⇄	$[Zn(OH)_4]^{2-}$
S	+	S^{2-}	⇄	$[S_2]^{2-}$
Ag^+	+	$2CN^-$	⇄	$[Ag(CN)_2]^-$

Понятие основания в теориях Льюиса и Брёнстеда совпадают, однако понятие к-ты в первой теории охватывает кроме протона также электроноакцепторные в-ва, в обратимых р-циях к-рых с основаниями не участвует водород, напр. BF_3, SO_3, Ag^+. К к-там Льюиса относится протон, как частица, легко присоединяющая пару электронов. Протонные к-ты рассматриваются в теории Льюиса как продукты нейтрализации протона основаниями (напр., соляная к-та – продукт нейтрализации H^+ основанием Cl^-).

Растворение к-т Льюиса в ионизирующих р-рителях приводит к росту концентрации катионов р-рителя (напр., $SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$). Основания же увеличивают концентрацию анионов р-рителя [напр., $(CH_3)_3N + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows OH^- + (CH_3)_3NH^+$]. Поэтому нетрудно оттитровать К. и о. в ионизирующихся р-рителях, фиксируя точку эквивалентности индикатором или электрохимически. К-ты Льюиса можно также оттитровать в инертных р-рителях, напр. удается оттитровать р-р $SnCl_4$ в бензоле р-ром $(CH_3)_3N$ в этом же р-рителе, используя тимоловый голубой в качестве индикатора.

К. и о. Льюиса невозможно расположить в универсальный ряд по силе, т. к. их последовательность зависит от в-ва, взятого за стандарт для сравнения. Однако фиксируя стандарт сравнения (основание), к-ты Льюиса располагают в ряды на основе величин изменения энтальпии ΔH при р-ции нейтрализации, хотя использование для этих целей соответствующих величин изменения свободной энергии ΔG более строго.

Стандартное в-во для определения донорной способности оснований Льюиса – $SbCl_5$. Значение ΔH^0_{298} р-ции $SbCl_5$ с к.-л. электронодонорным в-вом наз. донорным числом (*DN*) данного в-ва.

Протонная теория К. и о. Брёнстеда. Хотя название рассматриваемой теории подчеркивает исключит. роль протона, подразумеваются все возможные ядра атома водорода: протон, дейтрои и тритон. По этой теории, к-та и основание составляют сопряженную пару и связаны ур-нием:

$$\text{кислота} \rightleftarrows \text{основание} + \text{протон}$$

В р-рах протон не может существовать в своб. виде, он соединяется с молекулами р-рителя. В воде, напр., сольватир. протон существует в виде ионов $H_5O_2^+$ – симметричных комплексов с сильной водородной связью $[H_2O \ldots H \ldots OH_2]^+$. В расчетах обычно принимают, что протон находится в воде в виде ионов гидроксония H_3O^+, и р-ции сопряженных К. и о., к-рые м. б. молекулами или ионами, записывают ур-нием:

$$AH + B \rightleftarrows BH^+ + A^-, \qquad (1)$$

где AH, BH^+ – к-ты; B, A^- – основания.

Первонач. вариант теории Брёнстеда рассматривал только полный переход протона от к-ты к основанию. Однако к нач. 60-х гг. было показано, что р-ция между К. и о. не сводится лишь к полному переходу протона и имеет более сложный характер. Сначала при р-ции между атомом водорода к-ты AH и электронодонорным атомом основания B возникает водородиая связь и образуется комплекс AH... B. Во мн. случаях протолитич. р-ция ограничивается этой стадией; такой процесс наз. иезавершенным кислотно-основным взаимодействием. В благоприятных условиях, напр. при высокой диэлектрич. проницаемости р-рителя ε, происходит передача протона от к-ты к основанию, в результате чего основаиие протонируется (завершенное кислотно-основное взаимод.). Образовавшиеся ионы могут находиться в р-ре в виде ионных пар или в своб. виде. Весь кислотно-основной процесс м. б. выражен схемой:

$$AH + B \overset{а}{\rightleftarrows} AH \ldots B \overset{б}{\rightleftarrows} A^- \ldots BH^+ \overset{в}{\rightleftarrows} A^- + BH^+, \qquad (2)$$

где стадии а и б – соотв. иезавершенное и завершенное кислотно-основное взаимод., стадия в диссоциация ионной пары на своб. ионы. Согласно этой схеме, А. И. Шатенштейном в 1960 предложены след. определения, соответствующие совр. состоянию протонной теории К. и о.: основание – электронодонорный реагент, обладающий сродством к протону, к-та – электроноакцепторный реагент, в равновесных р-циях к-рого с осиованием участвует водород. К-та соединяется с основанием в результате образования между ними водородной связи или отдает ему протон.

Во мн. случаях схема кислотно-основного процесса упрощается, напр., в водной среде (ε H_2O = 78,5), как правило, она сводится к ур-нию (1). Ур-ние р-ции к-ты AH с водой имеет вид:

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (3)$$

В этом ур-нии не учтено, что протон существует в виде иона $H_5O_2^+$ и для р-ции необходимы две молекулы H_2O. Константа равновесия р-ции (3) выражается соотношением:

$$K = \frac{a_{A^-}\, a_{H_3O^+}}{a_{AH}\, a_{H_2O}}, \qquad (4)$$

где a_{A^-}, $a_{H_3O^+}$, a_{AH} и a_{H_2O} – термодинамич. активности соответствующих частиц. Кислотность разных к-т можно измерить лишь относительно к.-л. произвольно выбранной пары

сопряженных К и о. Обычно в качестве последней используют пару H_3O^+, H_2O Поскольку в разб р-рах кол-во р-рителя величина практически постоянная, константу соответствующего равновесия $K = a_{H^+}\ a_{H_2O}/a_{H_3O^+}$ (a_{H^+} – активность ионов H^+) приравнивают к единице, что приводит к отношению $a_{H^+} = a_{H_3O^+}/a_{H_2O}$. В рамках сделанного допущения константа кислотности к-ты K_a имеет вид.

$$K_a = \frac{a_A - a_{H^+}}{a_{AH}} \qquad (5)$$

Аналогично протону ион OH^- в р-рах сольватирован; в воде он существует в виде ионов $H_3O_2^-$ – симметричных комплексов с сильной водородной связью $[HO...H\ ..OH]^-$ В нижеприведенных ф-лах сольватация OH^- не учитывается и р-ция основаиия В с водой описывается ур-нием·

$$H_2O + B \rightleftarrows OH^- + BH^+ \qquad (6)$$

Константа равновесия этой р-ции

$$K = \frac{a_{OH}\ a_{BH^+}}{a_{H_2O}\ a_B} \qquad (7)$$

Основание В характеризуют константой основности:

$$K_b = \frac{a_{OH}\ a_{BH^+}}{a_B} \qquad (8)$$

или константой кислотности его сопряженной к-ты:

$$K_a = K_{BH^+} = \frac{a_B\, a_{H^+}}{a_{BH^+}} \qquad (9)$$

В амфотерных р-рителях *SH* происходит автопротолиз, т. е. р-ция, где одна молекула р-рителя ведет себя как к-та относительно другой такой же молекулы, выполняющей роль основания:

$$SH + SH \rightleftarrows S^- + SH_2^+ \qquad (10)$$

Поскольку по ур-нию (10) реагирует небольшая доля р-рителя *SH*, то в качестве постоянной рассматривают константу автопротолиза (ионное произведение) р-рителя *SH*:

$$K_S = a_{S^-}\, a_{SH_2^+}, \qquad (11)$$

к-рая связана с K_a и K_b соотношением:

$$K_S = K_a \cdot K_b \qquad (12)$$

Согласно этому ур-нию, к-та тем сильнее, чем слабее сопряженное основание, и наоборот.

Вместо величин K_a и K_b по аналогии с *водородным показателем* pH чаще используют соответствующие значения $pK = -\lg K$. Из ур-ния (12) для водных р-ров следует, что $pK_{H_2O} = pK_a + pK_b$, или $pK_a = 14 - pK_b$. К-ты можно разделить на очень сильные ($pK_a < 0$), сильные ($0 < pK_a < 4{,}5$), средней силы ($4{,}5 < pK_a < 9$), слабые ($9 < pK_a < 14$), очень слабые ($pK_a > 14$); см. табл В выражениях (4), (5), (7) – (9) не учитывается существование протона в виде $H_5O_2^+$ и гидроксила в виде $H_3O_2^-$. Однако это не сказывается на величинах констант, т. к. активность чистого р-рителя принимается равной 1.

В протонной теории К. и о. понятия к-ты и основания относятся лишь к ф-ции, к-рую выполняет рассматриваемое соед. в протолитич. р-ции. Одно и то же соед. может в одних условиях реагировать как к-та, а в других – как основание. Напр., в водном р-ре CH_3COOH ведет себя как к-та, а в среде 100%-ной H_2SO_4 как основание

Большое влияние на кислотно-основное взаимод. оказывает р-ритель, в среде к-рого происходит рассматриваемый процесс. Добавленная к р-рителю М к-та АН дает ассоциат с р-рителем, в к-ром происходит перераспределение электронной плотности с образованием связи близкой к ионной; затем осуществляется диссоциация:

$$AH + M \rightleftarrows AHM \rightleftarrows [MH^+ \cdot A^-] \rightleftarrows MH^+ + A^-$$

ЗНАЧЕНИЯ pK_a И pK_b СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

pK_a	Кислота	Основание	pK_b
$-5 \pm 0{,}5$	$HClO_4$	ClO_4^-	$19 \pm 0{,}5$
$-2{,}8 \pm 0{,}5$	H_2SO_4	HSO_4^-	$16{,}8 \pm 0{,}5$
$-1{,}74$	H_3O^+	H_2O	15,74
$-1{,}32$	HNO_3	NO_3^-	15,32
1,26	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	12,74
1,92	H_2SO_3	HSO_3^-	12,08
1,96	HSO_4^-	SO_4^{2-}	12,04
2 12	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	11,88
3,14	HF	F	10,86
3,35	HNO_2	NO_2	10,65
4 76	CH_3COOH	CH_3CO_2	9,24
7 05	H_2S	HS	6,95
7,20	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6,80
7 25	HClO	ClO	6,75
9,24	H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	4,76
9,25	NH_4^+	NH_3	4,75
9,22	HCN	CN	4,78
10 33	HCO_3^-	CO_3^{2-}	3,67
11,62	H_2O_2	HO_2^-	3,38
12,32	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	1,68
15,74	H_2O	OH	$-1{,}74$
33	NH_3 (жидкость)	NH_2^-	~ -19
38,6	H_2	H^-	$-24{,}6$
~ 58	CH_4	CH_3^-	~ -44

Подразумевается, что сольватированы как ионная пара, так и своб ионы.

Сольватация реагентов и продуктов р-ции значительно влияет на относит. силу к-т. Существуют методы исследования равновесий между протоном и основаниями в газовой фазе, иапр масс-спектрометрия высокого давления и ионциклотронный резонанс, где отсутствуют эффекты сольватации На основании результатов указанных исследований составлена шкала сродства к протону – энергетич эффекта протонизации одного моля оснований в газовой фазе.

В свете электронной теории К. и о. в-ва, рассматриваемые как к-ты, протонной теорией не выделяются среди прочих Однако с учетом научной традиции и специфич. св-в протона понятие к-ты обычно используют применительно к реагентам, отщепляющим ион водорода, см., иапр., *Карбоновые кислоты*, *СН-Кислоты*, *Кислоты неорганические*. Когда пишут о кислотно-основном взаимод. в-в, не содержащих протонов, то такие в-ва наз. апротонными к-тами, льюисовскими к-тами, кислотоподобными в-вами, антиоснованиями или просто акцепторами.

Понятия К. и о. оказывают разностороннее влияние на формирование и совершенствование мн. теоретич. концепций во всех осн. хим. дисциплинах. Это свидетельствует о чрезвычайно широкой распространенности в природе процессов, связанных с кислотно-основными взаимодействиями Из всех теорий К. и о. протоиной теорни удалось создать наиб. разработанный количеств. подход к рассматриваемым явлениям. На основании этой теории разработаны такие разделы хим. наук, как pH-метрия в неводных средах, гомог. кислотно-основиой катализ, теория *функций кислотности* и др.

Лит Шатенштейн А И , Теории кислот и оснований, М.–Л , 1949, его же, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, в свете теории кислот и оснований, М , 1960; Либрович Н Б, Майоров В Д, Савельев В А., Докл АН СССР, 1975, т 225, № 6, с. 1358–1361, Белл Р Д, Протон в химии, пер с англ , М , 1977, Мискиджьян С П , Гарноаский А Д , Введение в современную теорию кислот и оснований, К , 1979; Кабачник М И , «Успехи химии», 1979, т 48, в. 9, с. 1523 47, The international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics. Topic 15, v 4 – Acid-base equilibria, Oxf – L – N Y., 1965, Jensen W B., The Lewis acid-base concepts. An overview, N Y , 1980

Ю Л Хайдна.

КИСЛО́ТЫ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, неорг. в-ва, молекулы к-рых при электролитич. диссоциации в водной среде отщепляют протоны, в результате чего в р-ре образуются

гидроксоний-катионы H_3O^+ и анионы кислотных остатков A^-:

$$HA + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A \quad (1)$$

Исключение составляет борная к-та $B(OH)_3$, к-рая акцептирует ионы OH^-, в результате чего в водном р-ре создается избыток гидроксоний-катионов:

$$B(OH)_3 + 2H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3O^+$$

Число отщепляемых от молекулы к-ты протонов наз. основностью к-ты. Теории к-т и оснований (Брёнстеда, Льюиса и др.) кроме указанных выше относят к к-там мн. иные соед. (см. *Кислоты и основания*). Общее св-во к-т – способность реагировать с основаниями и основными оксидами с образованием солей, напр.:

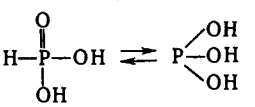
$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

$$2HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

К. н. подразделяют на кислородсодержащие (оксокислоты) общей ф-лы H_nEO_m, где Э – кислотообразующий элемент, и бескислородные H_nX, где X – галоген, халькоген или неорг. бескислородный радикал (CN, NCS, N_3 и др.). Оксокислоты характерны для мн. хим. элементов, особенно для элементов в высоких (+3 и выше) степенях окисления.

Атомы H в оксокислотах обычно связаны с кислородом. Если в оксокислоте имеются атомы H, не связанные с кислородом (напр., два атома H, образующие связи P—H в H_3PO_2), то они не отщепляются в водном р-ре с образованием H_3O^+ и не принимают участия в р-ции к-т с основаниями. Нек-рые к-ты известны в двух таутомерных формах, различающихся положением атома H, напр.:

$$HCN \rightleftarrows HNC$$



Молекулы мн. к-т содержат более одного атома кислотообразующего элемента Э. Очень многочисленны изополикислоты, содержащие атомы Э, связанные через атом кислорода, причем фрагменты —Э—О—Э— могут образовать как открытые цепи (напр., в $H_4P_2O_7$), так и циклич. структуры [напр., в $(HPO_3)_n$]. В нек-рых к-тах содержатся цепи из одинаковых атомов, напр., цепи —S—S— в политионовых к-тах $H_2S_nO_6$ и сульфанах H_2S_n. Известны гетерополикислоты (см. *Гетерополисоединения*), имеющие фрагменты —Э—О—Э′—, где Э и Э′ – атомы двух разных элементов, напр.: $H_4[SiW_{12}O_{40}]\cdot 14H_2O$. Существует множество комплексных к-т, напр.: $H_2[SiF_6]$, $H[AuCl_4]$, $H_4[Fe(CN)_6]$. К-ты, аналогичные оксокислотам, но содержащие вместо атома (атомов) кислорода серу, наз. тиокислотами, напр. $H_2S_2O_3$, H_3AsS_3. Пероксокислоты, напр. $H_2S_2O_8$, имеют пероксогруппы —O—O— (см. *Пероксидные соединения неорганические*).

Константу равновесия р-ции (1) называют константой кислотности K_a. Многоосновные к-ты диссоциируют ступенчато, каждой ступени отвечает своя K_a, причем всегда $K_{a(1)} \gg K_{a(2)} \ldots$; ориентировочно каждая послед. K_a меньше предыдущей на 5 порядков. По значению $pK_1 = -\lg K_{a(1)}$ К. н. подразделяют на очень слабые, слабые, средней силы, сильные, очень сильные (см. *Кислоты и основания*). Согласно правилу Полинга, для очень слабых оксокислот H_nEO_m разность $m - n = 0$, для слабых, сильных и очень сильных эта разность составляет соотв. 1, 2 и 3. Данная закономерность обусловлена сдвигом электронной плотности от связи H—O к связям Э=O (содержащим атом O с большим значением электроотрицательности) и делокализацией электронной плотности в анионе.

Для характеристики кислотности в-в в неводных средах используют ф-цию кислотности Гаммета H_0 (см. *Корреляционные соотношения*). Известны жидкости, для к-рых H_0 более отрицательна, чем для конц. водных р-ров очень сильных к-т, таких, как HNO_3, H_2SO_4. Эти жидкости наз. сверхкислотами. Примеры: 100%-ная H_2SO_4 ($H_0 = -12$), безводная фторсульфоновая к-та HSO_3F ($H_0 = -15$), смесь HF и SbF_5 ($H_0 = -17$), 7%-ный р-р SbF_5 в HSO_3F ($H_0 = -19{,}4$). Эквимолярную смесь HSO_3F и SbF_5 называют «магической к-той». Сверхкислотность обусловлена исключительной слабостью взаимод. с протоном соответствующих анионов (HSO_4^-, SbF_6^- и др.). В среде сверхкислот протонируются в-ва, обычно не проявляющие основных св-в, в частности углеводороды. Это явление используют на практике, преим. в орг. синтезе (алкилирование по Фриделю–Крафтсу, гидрирование нефти и др.).

Мн. оксокислоты (HNO_3, $HMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$, HClO и др.) – сильные окислители. Окислит. активность этих к-т в водном р-ре выражена сильнее, чем у их солей. Все пероксокислоты – сильные окислители. К. н. всегда менее термически устойчивы, чем их соли, образованные активными металлами (Na, K и др.). Нек-рые К. н. (H_2CO_3, H_2SO_3, HClO и др.) невозможно выделить в виде индивидуальных соед., эти К. н. существуют только в р-ре.

Общие методы получения К. н.: взаимод. оксидов (ангидридов) с водой, напр.:

$$P_2O_5 + H_2O \rightarrow H_3PO_4$$

вытеснение более летучей К. н. из ее соли менее летучей К. н., напр.:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{t} CaSO_4 + 2HF$$

действие H_2SO_4 на р-р бариевой соли данной К. н., напр.:

$$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2H_3PO_2$$

гидролиз галогенидов или солей, напр.:

$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI$$

$$Al_2Se_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2Se$$

замена катионов растворенных солей на H^+ с помощью катионита. Существует также множество др. методов получения К. н.

К. н. применяют в пром-сти и в научных исследованиях. В больших кол-вах производят *серную кислоту*, *азотную кислоту*, *фосфорную кислоту*, *соляную кислоту* и др.

Лит.: Некрасов Б. В., Основы общей химии, 3 изд., т. 1–2, М., 1973; Кемпбел Дж., Современная общая химия, пер. с англ., т. 1–3, М., 1975; Белл Р., Протон в химии, пер. с англ., М., 1977; Хьюи Д., Неорганическая химия, пер. с англ., М., 1987.

С. И. Дракин.

КЛА́ЙЗЕНА КОНДЕНСА́ЦИЯ (ацилирование по Клайзену, сложноэфирная конденсация), взаимод. сложных эфиров карбоновых к-т в присут. основных катализаторов с соед., содержащими активную метиленовую группу, с образованием новой углерод-углеродной связи:

R и R′ – орг. радикалы, R″ – обычно COOAlk, C(O)Alk, CN.

Для осуществления процесса исходные в-ва и катализатор (напр., Na, AlkONa, $NaNH_2$, NaH) кипятят в осушенном инертном р-рителе (иногда до неск. сут). Для ускорения р-ции в ряде случаев образующийся спирт отгоняют в вакууме.

При самоконденсации сложных эфиров образуются β-кетоэфиры. Таким образом получают, напр., ацетоуксусный эфир:

$$CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5ONa}$$

$$\rightarrow CH_3C(O)CH_2COOC_2H_5$$

При конденсации двух разл. эфиров (перекрестная К. к.) р-ция проходит успешно, если один из реагентов не содержит активного атома водорода. Так, из этилформиата

получают альдегидоэфиры (1), из этилбензоата – β-кетоэфиры (2), из диэтилоксалата – кетоэфиры или дикетодиэфиры (в зависимости от соотношения реагентов) (3)

$$HCOOC_2H_5 + C_6H_5CH_2COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5CH(CHO)COOC_2H_5 \quad (1)$$

$$C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5C(O)CH_2COOC_2H_5 \quad (2)$$

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{CH_3COOC_2H_5} \begin{matrix}C(O)CH_2COOC_2H_5\\|\\COOC_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{CH_3COOC_2H_5}$$

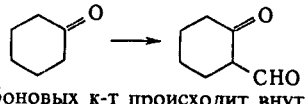
$$\rightarrow \begin{matrix}C(O)CH_2COOC_2H_5\\|\\C(O)CH_2COOC_2H_5\end{matrix} \quad (3)$$

Чтобы избежать самоконденсации, р-цию проводят в избытке ацилирующего эфира. Если оба сложных эфира содержат активные атомы Н, образуется смесь четырех β-кетоэфиров, что существенно снижает выход продуктов перекрестной конденсации. С помощью диэтилоксалата или этилформиата можно также ацилировать этиловые эфиры кротоновой ($n = 1$) и сорбиновой ($n = 2$) к-т, напр.:

$$HCOOC_2H_5 + CH_3(CH{=}CH)_nCOOC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow HC(O)CH_2(CH{=}CH)_nCOOC_2H_5$$

Р-цией сложных эфиров карбоновых к-т с кетонами получают β-дикетоны или β-кетоальдегиды:

$$C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3C(O)CH_3 \rightarrow C_6H_5C(O)CH_2C(O)CH_3$$



В случае эфиров дикарбоновых к-т происходит внутримол. конденсация (см. *Дикмана реакция*).

К. к. обратима и по механизму близка к *альдольной конденсации*, напр.:

В р-цию, подобную К к, вступают сложные эфиры минер. к-т, напр.:

$$C_6H_5CH_2CN + CH_3ONO_2 \xrightarrow{C_2H_5ONa} C_6H_5C(CN){=}NO_2Na \rightarrow$$

$$\xrightarrow{NaOH,\,H_2O} C_6H_5C(COONa){=}NO_2Na \xrightarrow{HCl} C_6H_5CH_2NO_2$$

Выходы в К. к. достигают 80–90%. Побочные р-ции взаимод. сложных эфиров с конденсирующими агентами, напр. аммонолиз при использовании в качестве катализатора $NaNH_2$ или образование ацилоинов при действии Na.

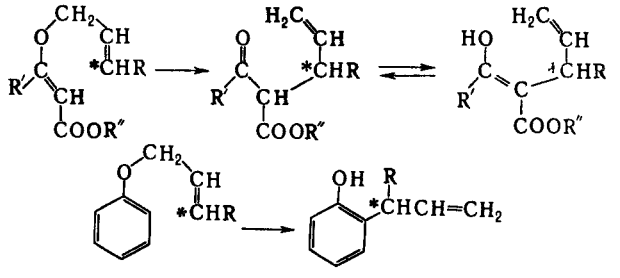
К. к. широко применяют в пром-сти для синтеза β-дикарбонильных соед., в т. ч. ацетоуксусного эфира и ацетилацетона.

Р-ция открыта А. Гёйтером в 1863 и подробно изучена Л. Клайзеном в 1887.

Лит Хаузер Ч Р, Хадсон Б Е мл, в кн Органические реакции, пер с англ, сб 1, М, 1948, с 345 98, Айрис Д К, Карбанионы в органическом синтезе, пер с англ, Л, 1969, с 131–34, Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, с 83, 106, 201, 323, 348

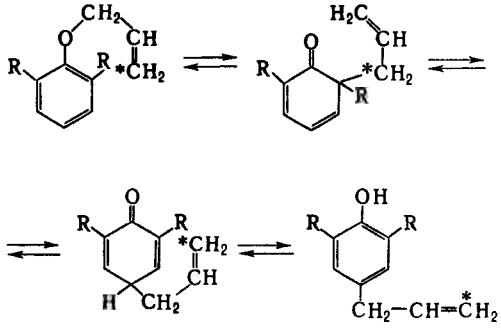
С К Смирнов

КЛА́ЙЗЕНА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, миграция аллильной или замещенной аллильной группы в винилаллиловых или арилаллиловых эфирах с образованием С-аллильных производных, напр.:

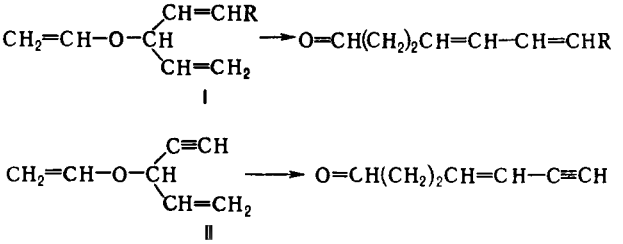


Процесс осуществляют нагреванием аллильного соед. в р-рителе (дифениловый эфир, диалкиламины и др.) или без него при т-ре 150–200 °С. В результате перегруппировки новая связь С—С образуется с участием терминального атома углерода аллильной группы (обозначен звездочкой).

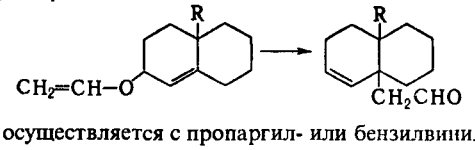
У арилаллиловых эфиров аллильная группа, как правило, мигрирует в *орто*-положение; если оно занято, перегруппировка идет в *пара*-положение (*Коупа перегруппировка*):



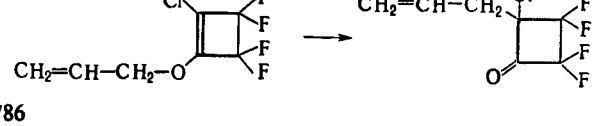
В соед ф-лы I связь С—С образуется с участием терминального атома С, не имеющего заместителя, в случае соед II – с участием аллильного атома С:



У эфиров, содержащих винильную группу и цикл с двойной связью в β-положении, К. п обычно идет с большой легкостью, напр.:



К. п. осуществляется с пропаргил- или бензилвиниловыми эфирами, а также в том случае, когда аллилоксигруппа связана с циклом, имеющим двойную связь в α-положении, напр.:



К. п. – [3,3]-сигматропная перегруппировка. Относится к перициклич. р-циям, осуществляется внутримолекулярно через шести-π-электронное циклич. состояние и обладает высокой стереоселективностью.

В перегруппировку, подобную К. п., вступают N-аллиленамины (аминоперегруппировка Клайзена), непредельные тиоэфиры (тиоперегруппировка Клайзена), а также аллилфосфиты.

К. п. – удобный метод синтеза замещенных фенолов и ненасыщ. карбонильных соед.; применяется в синтезе скваленa, ювенильных гормонов, нек-рых терпенов и др.

Открыта Л. Клайзеном в 1912.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 344–46; Теминкова Т. И., Семенова С. Н., Молекулярные перегруппировки в органической химии, Л., 1983, с. 41

Е. Г. Тер-Габриэлян.

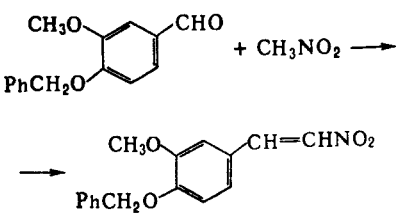
КЛАЙЗЕНА – ШМИДТА РЕАКЦИЯ, конденсация ароматич. альдегидов с алифатич. (жирно-ароматич.) альдегидами или кетонами в присут. водных р-ров щелочей с образованием α,β-ненасыщенных альдегидов или кетонов:

$$ArCHO + RCH_2COR' \xrightarrow{15-30\,^\circ C} ArCH{=}CRCR'O$$

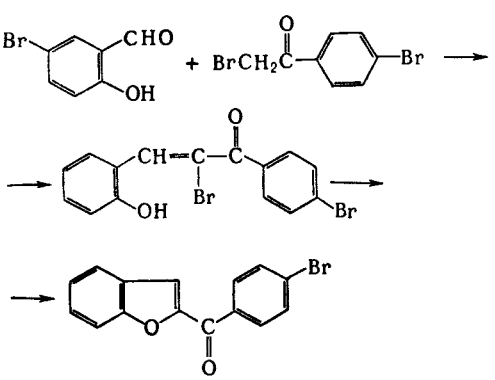
R = Alk, Ar; R' = H, Alk

Пропесс проводят в тех же условиях, что и *кротоновую конденсацию* (К. – Ш. р. – частный случай этой р-ции). Электронодонорные заместители в бензольном кольце ароматич. альдегида понижают его реакц. способность. Так, *п*-метоксибензальдегид реагирует в 7 раз медленнее, чем бензальдегид. Побочная р-ция – самоконденсация алифатич. альдегидов. Выход ненасыщ. альдегидов или кетонов 60–80%.

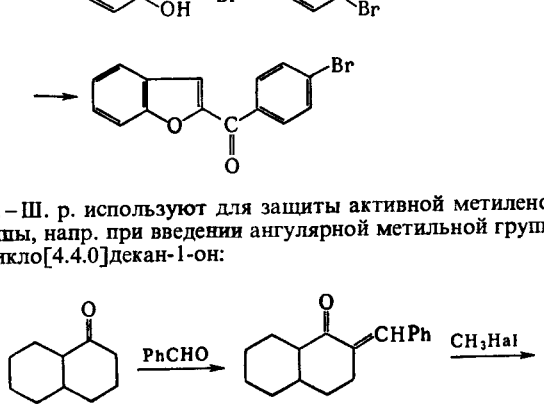
В р-цию, подобную К. – Ш. р., вступают нитроалканы с ароматич. альдегидами в присут. щелочей с образованием нитростиролов, напр.:

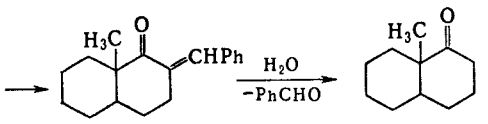


Циклизацией продуктов, образующихся в К. – Ш. р., получают гетероциклич. соед., напр.:



К. – Ш. р. используют для защиты активной метиленовой группы, напр. при введении ангулярной метильной группы в бицикло[4.4.0]декан-1-он:





Р-ция открыта в 1881 Л. Клайзеном и независимо Я. Шмидтом.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 145–46. См. также лит. при ст. *Кротоновая конденсация*.

С. К. Смирнов.

КЛАПЕЙРО́НА – КЛА́УЗИУСА УРАВНЕ́НИЕ, устанавливает связь между изменениями равновесных значений т-ры T и давления p однокомпонентной системы (чистого в-ва) при фазовых переходах первого рода (плавлении, испарении, сублимации, полиморфных превращениях). Имеет вид:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V},$$

где ΔV – изменение объема системы при фазовом переходе, L – теплота перехода. При равновесном переходе 1 моля в-ва из фазы 1 в фазу 2 при постоянных T и p (процесс изотермо-изобарический) $L = H_2 - H_1$ и $\Delta V = V_2 - V_1$, где H_2, H_1, V_2 и V_1 – молярные энтальпии и объемы фаз 1 и 2 соответственно. Производная dp/dT рассчитывается как тангенс угла наклона касательной к кривой сосуществования фаз на фазовой $p-T$ диаграмме.

При рассмотрении испарения и сублимации К. – К. у. обычно используют для изучения влияния т-ры на равновесное давленне пара над жидкостью или твердым в-вом (определяют dp/dT); обратная величина dT/dp описывает влияние давления на т-ру кипения или сублимации. В этих процессах энтальпия и объем системы увеличиваются ($L > 0$ и $\Delta V > 0$), $dp/dT > 0$, т. е. с повышением т-ры равновесное давление пара увеличивается, с повышением давления возрастает т-ра кипения или сублимации. При низких давлениях, когда молярным объемом конденсированной фазы 1 можно пренебречь и считать пар (фазу 2) идеальным газом, $\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_2 = RT/p$ и К. – К. у. принимает вид:

$$d\ln p/dT = L/RT^2$$

(R – газовая постоянная). В небольших интервалах т-р, когда величину L можно считать постоянной, зависимость $\ln p$ от $1/T$ близка к линейной, что позволяет легко вычислять теплоты испарения (сублимации) по данным зависимости p от T.

При рассмотрении плавлеиия и полиморфных превращений производная dT/dp характеризует влияние внеш. давления на т-ру перехода. При плавлении энтальпия системы увеличивается ($L > 0$), а объем может как увеличиваться, так и уменьшаться. Чаще всего $\Delta V > 0$ и $dT/dp > 0$, т. е. т-ра плавления повышается с ростом давления. В-ва, для к-рых $\Delta V < 0$, т. е. плотность жидкости при т-ре плавления больше плотности твердой фазы, немногочисленны (вода, Bi, Ga и др.). Для них $dT/dp < 0$, т. е. при увеличении давления т-ра плавления понижается.

Ур-ние получено в 1834 Б. П. Э. Клапейроном при рассмотрении конденсации пара; в 1850 Р. Клаузиус обобщил ур-ние на др. фазовые переходы первого рода.

Н. А. Смирнова.

КЛАПЕЙРО́НА – МЕНДЕЛЕ́ЕВА УРАВНЕ́НИЕ, ур-ние состояния идеального газа, устанавливающее связь между его объемом V, давленнем p и абс. т-рой T. Имеет вид:

$$pV = nRT,$$

где n – число молей газа, $R = 8{,}31431$ Дж/(моль·К) – *газовая постоянная*. Для 1 моля газа $pv = RT$, где v – молярный объем. К. – М. у. записывают также в форме: $pV = NkT$, где N – число частиц газа в объеме V, k – постоянная Больцмана. Если M – масса газа, а μ – его мол. масса, то $pV = (M/\mu)RT$.

К. – М. у. приближенно выполняется для реальных газов при достаточно низких давлениях; с повышением т-ры область давлений, при к-рых состояние реального газа можно опи-

сывать К.–М. у., расширяется. Для молекулярных газов (напр., атм. воздуха) при обычных т-рах и давлениях до $1{,}01 \cdot 10^5$ Па (1 атм) К.–М. у. выполняется достаточно точно. К.–М. у. широко используют при расчетах термодинамич. св-в газов, определения работы, совершаемой системой в к.-л. процессе. Ассоциированные газы, напр. пары HCOOH, CH_3COOH, C_3H_7COOH и др. карбоновых к-т, не подчиняются К.–М. у. даже при очень низких давлениях.

Ур-ние было установлено опытным путем Б. П. Э. Клапейроном в 1834; оно имело вид: $pV = BT$, где B – постоянная, зависящая от природы газа и его массы. В совр. виде ур-ние было получено в 1874 для 1 моля идеального газа Д. И. Менделеевым в результате объединения законов Гей-Люссака, Бойля–Мариотта и Авогадро. Вывод К.–М. у. возможен на основании представлений молекулярно-кинетич. теории газов (см. *Газы*).

Н. А. Смирнова.

КЛА́РКИ ХИМИ́ЧЕСКИХ ЭЛЕМЕ́НТОВ, числа, выражающие среднее содержание элементов в литосфере, земном ядре, Земле в целом, атмосфере, гидросфере, живых организмах, породах Луны, атмосфере Солнца, звезд и т. д. Различают К. х. э. массовые (в %, г/т и др.) и атомные (в % от числа атомов). Для литосферы и океана К. х. э. установлены на основе вычисления среднего из анализов мн. тысяч образцов горных пород и вод. По А. А. Беусу (1981), 12 главных кларков (в % по массе) в литосфере (без осадочной оболочки): O 46,1, Si 26,7, Al 8,1, Fe 6,0, Mg 3,0, Mn 0,09, Ca 5,0, Na 2,3, K 1,6, Ti 0,6, P 0,09, H 0,11, прочие 0,3. В земном ядре преобладают Fe (ок. 80%) и Ni (ок. 8%); в Земле в целом (на осиове разл. допущений) – Fe (35%), O (30%), Si (15%), Mg (13%); в космосе – H и He. Элементы с кларками менее 0,01–0,001% наз. редкими, если при этом они обладают слабой способностью к концентрации – редкими рассеянными, напр. кларки U и Br в литосфере соотв. равны $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}1 \cdot 10^{-4}$%, но U – редкий элемент (известно 104 минерала, содержащих U), а Br – редкий рассеянный (известен лишь один его собственный минерал). При анализе величин атомных К. х. э. выявляется еще большее преобладание кислорода и др. легких элементов. По закону Кларка–Вернадского (о всеобщем рассеянии хим. элементов), в любом объекте прир. системы находятся все известные на Земле элементы.

В литосфере и Земле в целом преобладают легкие атомы (включая Fe), в земной коре – элемеиты с четными порядковыми номерами и четиыми атомными массами, особенно с массами, кратными 4 (в них преобладают изотопы с массой, кратной 4). Наиб. высокие кларки у элементов, атомные ядра к-рых содержат четное число протонов и нейтронов.

Согласно основному геохим. закону (В. Гольдшмидт), К. х. э. зависят от строения атомного ядра, а распределение элементов, связанное с их миграцией, – от строения электронных оболочек, определяющих хим. св-ва атомов. Однако это верно только для космоса в целом. Миграция элементов также зависит от кларков, к-рые во многом определяют содержание элементов в р-рах, расплавах, их способность к минералообразованию, осаждению.

Термин «кларк» предложен А. Е. Ферсманом в 1923, назван в честь амер. геохимика Ф. У. Кларка. В США и др. западных странах используют термин «распространенность хим. элементов».

Лит.: Краткий справочник по геохимии, 2 изд., М., 1977; Перельман А. И., Геохимия, М., 1979; Беус А. А., Геохимия литосферы, 2 изд., М., 1981

А. И. Перельман.

КЛАССИФИКА́ЦИЯ в химической технологии (от лат. classis – разряд, группа и facio – делаю), разделение твердых тел на фракции по крупности (размеру) частиц (зерен, кусков). К. – распространенный процесс: самостоятельный для получения готового продукта с заданным содержанием частиц определенного размера (сортировка); вспомогательный для предварительной подготовки материалов к послед. переработке (см., напр., *Измельчение*). К. широко используют также для определения гранулометрич. состава материалов (см. *Ситовой анализ*). Применяются след. виды К.: мех. просеивание материалов на ситах для разделения частиц с размером от сотен до долей мм (см. *Грохочение*); разделение в спец. аппаратах (отстойниках, классификаторах, сепараторах и др.) смеси частиц с преимуществ. размером менее 2–3 мм (реже до 13 мм) по скорости осаждения их в жидкости (обычно в воде, см. *Классификация гидравлическая*) или в воздухе (см. *Сепарация воздушная*).

Лит. см. при статьях об отдельных процессах.

КЛАССИФИКА́ЦИЯ ГИДРАВЛИ́ЧЕСКАЯ, разделение твердых полидисперсных систем или суспензий (в т. ч. пульп) на фракции по крупности или плотности частиц с близкой скоростью движения в горизонтальном либо восходящем потоке жидкости (обычно воды). К. г. подчиняется общим законам осаждения твердых тел (см. *Осаждение*) и осуществляется в спец. аппаратах – классификаторах. В последних характер и скорость движения твердых частиц определяются соотношением сил гравитации, центробежной, подъемной (архимедовой), гидравлич. сопротивления и сил мех. взаимодействия частиц при их контакте. Движение наз. свободным при объемном содержании твердой фазы менее 5%, стесиенным – при более высоком (в данном случае скорость движения меньше). К. г. применяют для разделения частиц с преимуществ. размером менее 2–3 мм (реже до 13 мм).

При своб. движении частиц происходит их наиб. полное разделение, к-рое производится под действием сил тяжести в гравитац. классификаторах. Скорость потока поддерживается такой, что частицы меньше определенного размера (верхний продукт, или слив), не успевая оседать, выносятся в виде взвеси из аппарата, а частицы большего размера (нижний продукт, или пески) осаждаются в нем. Различают классификаторы с самотечной (напр., многосекционные, конусные) либо принудительной (напр., отстойники, спиральные, реечные, чашевые) выгрузкой целевых фракций.

Многосекционные классификаторы (рис. 1) состоят из корпуса, расширяющегося по ходу потока, и ряда конич. сборников, снабженных мешалками и ячейковыми выгружателями. Разделяемая суспензия постепенно теряет скорость, поэтому по направлению ее движения оседают сначала наиб. крупные частицы, а затем все более мелкие; самая мелкая фракция уносится потоком и отделяется от жидкости на фильтре. Различные по размеру фракции ниж. продукта выводятся из аппарата при медленном перемешивании с помощью выгружателей. В классификаторах этого типа материал можно разделить на число фракций, равное числу секций $n + 1$, т. е. с учетом фракции, идущей в слив.

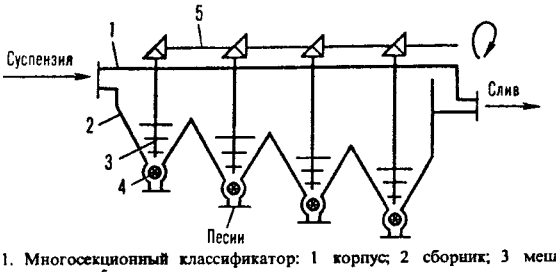


Рис. 1. Многосекционный классификатор: 1 корпус; 2 сборник; 3 мешалка; 4 выгружатель; 5 привод.

В конусных классификаторах твердые частицы пульпы разделяются в корпусе-конусе иа две части. В беспоплавковых аппаратах мелкая фракция поднимается восходящим потоком и отводится через спец. желоб по назначению; крупная фракция оседает на дно и под напором пульпы выходит через ниж. штуцер и сифонную трубу. В поплавковых аппаратах посредством верх. или ниж. клапана-поплавка в качестве целевого продукта выделяют соотв. крупную либо мелкую фракцию.

Спиральные классификаторы (рис. 2) представляют собой наклонные (под углом 12–18°) корыта полукруглого

сечения, внутри к-рых вращаются одна или две спирали. Последние частично погружены в жидкость и транспортируют пески в верх. часть корыта, где они выгружаются. Слив удаляется из ниж. конца аппарата. Спец. механизм предназначен для подъема и опускания спирали при остановке и пуске классификатора С увеличением угла наклона корыта содержание жидкости в осадке уменьшается.

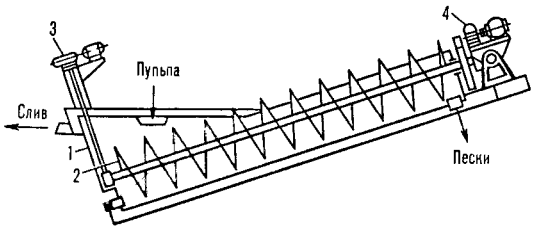


Рис 2 Спиральный классификатор 1 - корыто, 2-4 - соотв спираль, ее подъемно-опускной механизм и привод

В реечных классификаторах (рис. 3) ниж. продукт перемещается вверх по наклонному корыту и сбрасывается через его открытый торец с помощью движущейся возвратно-поступат. рамы, снабженной гребками. При течении суспензии по корыту и качаниях гребков верх. продукт выносится потоком жидкости через сливной лоток. Эти аппараты менее производительны, чем спиральные, и поэтому применяются обычно в малотоннажных произ-вах.

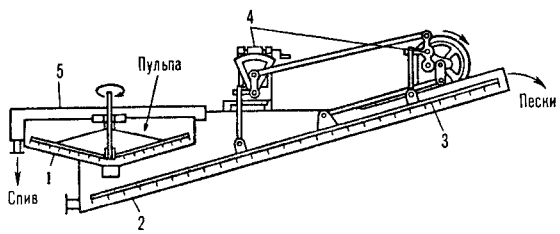


Рис 3 Реечный классификатор 1 - корыто, 2, 3 - соотв рама с гребками и механизм ее возвратно-поступат движения

Чашевые классификаторы (рис. 4), обеспечивающие высокий выход слива, состоят из двух фракционирующих устройств: верхнего - конусной чаши-отстойника с медленно вращающимися гребками, нижнего - реечного аппарата.

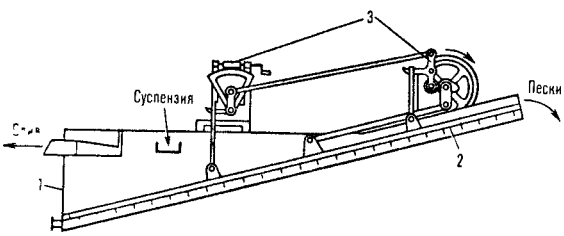


Рис 4 Чашевый классификатор. 1 - чаша с гребками, 2 - корыто, 3, 4 - соотв гребковая рама и механизм ее движения; 5 - кольцевой желоб (карман).

Разделяемый материал поступает в чашу, где крупные частицы оседают на дно, сгребаются гребками к центру, через отверстие в дне попадают в корыто реечного классификатора и далее выводятся из его верх. части. Мелкая фракция, увлеченная песками, отмывается движущейся противотоком водой, направляется в чашу, откуда вместе с накапливающимися в ней мелкими частицами уходит через край корыта и кольцевой желоб (карман) в слив.

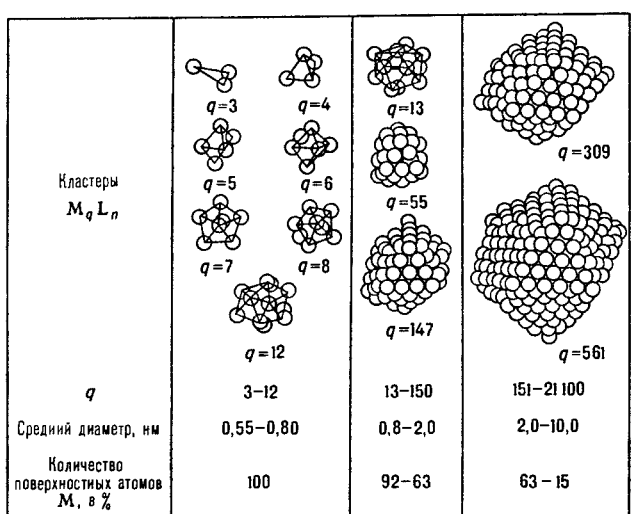
При стесненном движении твердых частиц для увеличения скорости их осаждения и четкости разделения К. г. проводят под действием центробежных сил в гидро- и мультициклонах (см. *Циклоны*), а также в осадительных центрифугах (см. *Центрифугирование*). Для повышения эффективности К. г. в ряде технол. процессов разделение суспензий проводят с применением добавок диспергирующих или флотац. реагентов, а также при оптим. pH и т-ре дисперсионной среды и соотношении жидкость : твердое.

К. г. применяют в сочетании с тонким помолом твердых материалов (см. *Измельчение*), при обогащении руд (см. *Обогащение полезных ископаемых, Флотация*), в произ-вах СК, красителей, люминофоров, строит. материалов, стекла, абразивных порошков и др. На этом методе разделения частиц основан седиментац. анализ (см. *Дисперсионный анализ*).

Лит Романков П Г, Курочкина М И, Гидромеханические процессы химической технологии, 2 изд, Л, 1974, Барский М Д, Ревнивцев В И, Соколкин Ю В, Гравитационная классификация зернистых материалов, М, 1974, Соколов В И, Центрифугирование, М, 1976, Сиденко П М, Измельчение в химической промышленности, 2 изд, М, 1977, Справочник по обогащению руд Подготовительные процессы, 2 изд, М, 1982. *М Л. Моргулис.*

КЛА́СТЕРЫ (от англ. cluster, букв. - пучок, рой, скопление), группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсные частицы. На стыке ряда областей науки (неорг. и элементоорг. химии, катализа, коллоидной химии, физикохимии ультрадисперсных систем, физики пов-сти и спец. материаловедения) сложилось новое научное направление - химия К. Понятие «К.» пока не имеет четкой определенности и иногда используется для обозначения совершенно разных систем. В химии большинство ученых под назв. «К.» чаще всего имеют в виду кластерные соед., общим структурным признаком к-рых является наличие остова из атомов элемента-кластерообразователя, и кластерные частицы; материалы, содержащие К., наз. кластерными материалами.

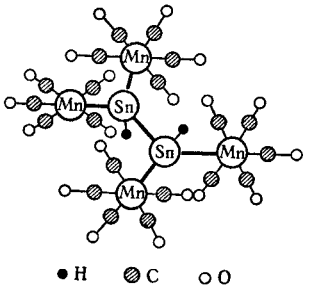
Кластерные соединения. Наиб. изучены кластерные соед. металлов. Их молекулы содержат окруженный лигандами остов (ячейку) из атомов металлов, находящихся на расстояниях (не более 0,35 нм), допускающих прямое взаимод. металл-металл. По числу атомов металла, образующих остов кластерного соед., - нуклеарности (q) - К. делят на малые (q = 3-12), средние (q = 13-40), крупные (q = 41-100) и сверхкрупные, «гигантские» ($q > 100$; см. рис.). Структура металлич. остова в молекулах К. может быть построена из



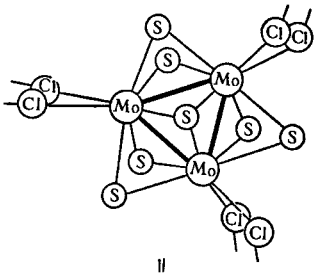
Кластерные соединения металлов (показаны только остовы кластеров)

цепей разл. длины и разветвленности, напр. $H_2Sn_2[Mn(CO)_5]_4$ (ф-ла I), циклов, напр. $Mo_3S_7Cl_4$ (II), полиэдров, напр. $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ (III), она м. б. каркасной, а также представлять собой комбинацию из перечисл. структурных элементов. Из

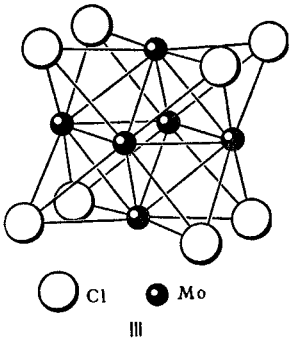
возможных полиэдров чаще всего реализуются те, стороны к-рых – правильные треугольники, напр. октаэдр III.



I



II



III

Кластерные соед. характерны как для переходных металлов, так и для многих непереходных. Известны гомометаллич. К., остов к-рых состоит из атомов одного металла, и гетерометаллич. К., содержащие в остове атомы двух, трех и более металлов. Металлич. остов в молекулах К. покрыт плотным слоем лигандов, как концевых, так и мостиковых. Лигандами м. б. отдельные атомы (H, Cl, Br, I, Se и др.), группы атомов (CR, ЭL) или молекулы (CO, NO, олефины, арены и др.). Иногда моноатомные лиганды (N, C, H, P и др.) расположены внутри полостей металлич. остова, имеющего с внеш. стороны др. лиганды. Существует глубокое топологич. соответствие между строением кластерных соед. металлов и полиэдрич. соед. неметаллов (B, P, As и др.). *Изолобальной аналогии принцип* позволяет, напр., заменить атомы B в полиэдре на металлсодержащие группы с образованием металлоборанов – соед., занимающих промежут. положение между каркасными неметаллич. соед. (часто также наз. кластерными) и металлич. К. Из рассмотрения структуры, электронного строения, энергетики известных К. следует, что на основе любого элемента периодич. системы м. б. реализованы кластерные соединения.

Назв. простейших К. строятся в соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК для *координационных соединений*, напр.: $[Co_6C(CO)_{14}]^-$ – карбидогекса-μ-карбонил-октакарбонил-полиэдро-гексакобальт(1 –)-ион; $Ru_4(CO)_{12}(C_2Ph_2)$ – дифенилацетилен-*клозо-тетракис*-(трикарбонилрутений). Однако в связи с большой сложностью таких названий и трудностями, возникающими при использовании тех же правил для К. с большей нуклеарностью, К. обычно обозначают брутто-формулами и структурными ф-лами.

Электронное строение. Теория хим. связи в кластерных соед. находится в стадии разработки. В большинстве теоретич. работ устанавливают связь между общим числом т. наз. кластерных валентных электронов (КВЭ) и строением остова. Общее число КВЭ вычисляют по след. схеме: к суммарному числу электронов валентных оболочек атомов металлов, образующих остов молекулы К., прибавляют число электронов, предоставляемых лигандами по обычным правилам (см. *Металлоорганические соединения*); для кластерных ионов прибавляется также заряд К., взятый с обратным знаком. Напр., для $H_2Ru_6(CO)_{18}$ число КВЭ = $= (6\cdot 8)_{Ru} + (2\cdot 18)_{CO} + (2\cdot 1)_H = 86$, для $Co_6(CO)_{16}$ $(6\cdot 9)_{Co} +$ $+ (2\cdot 16)_{CO} = 86$, для $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$ $(6\cdot 9)_{Co} + (2\cdot 15)_{CO} + 2 =$ $= 86$. Осн. особенность небольших полиэдрич. К. – существование «магических» чисел КВЭ, определяющих геометрию полиэдров, что особенно хорошо соблюдается для разл. К. переходных металлов однотипного строения. Изменение числа валентных электронов приводит к перестройке металлополиэдра. Так, для треугольных К. магическое число КВЭ равно 48, для тетраэдрических – 60, для октаэдрических – 86. Однако оказалось, что кол-во К. с числом КВЭ, отличным от магического, сравнимо с кол-вом К., имеющих магическое число КВЭ.

Квантовохим. расчет молекул кластерных соед. основан на приближении линейной комбинации орбиталей (см. *ЛКАО-приближение*). При этом, исходя из данных об энергиях и форме отдельных фрагментов молекул К., составляют орбитали, локализованные на фрагментах, затем получают делокализованные мол. орбитали (МО) кластерной молекулы в виде линейной комбинации МО, локализованных на фрагментах. Разработаны два подхода к описанию электронного строения К. с этих позиций. В первом случае (для средних и крупных К.) молекулу M_qL_n псевдосферич. симметрии разбивают на след. фрагменты: M_q – сферич. металлич. ядро (остов К.) – и окружающая оболочка из лигандов L_n. При ином способе фрагментации молекулу, как правило, низкой нуклеарности делят на одинаковые фрагменты ML_m, где $m = n/q$. В первом подходе МО кластерной молекулы получают, комбинируя «внешние» МО металлич. остова с подходящими по симметрии МО лигандной сферы; при втором подходе МО строят из граничных орбиталей фрагментов ML_m с учетом общей симметрии К. Для малых К. в основе существования корреляции между геометрией остова и числом КВЭ лежат значит. энергетич. различия между заполненными связывающими орбиталями и вакантными разрыхляющими. По мере роста размеров К. эти различия уменьшаются и энергия верх. заполненных МО в крупных К. практически совпадает с энергией Ферми (E_F) для массивного металла; для переходных металлов $E_F \sim 4$–5 эВ близка к энергиям *p*-орбиталей своб. атомов металлов. Принято, что МО, лежащие ниже *p*-орбитали своб. атома металла, являются в К. валентными. Эти кластерные валентные МО построены преим. из орбиталей *d*- и *s*-типов с частичным вкладом *p*-орбиталей. Высоколежащие разрыхляющие МО кластерных молекул построены преим. из атомных *p*-орбиталей с нек-рым вкладом *s*-орбиталей. При координации лигандов с ядром К. валентные МО модифицируются вследствие участия в связывании, а разрыхляющие МО претерпевают меньшие изменения (из-за большей разницы по энергиям с орбиталями лигандов) и в молекуле реального К. остаются вакантными. Выделяя разрыхляющие МО на молекулярно-орбитальной диаграмме К., рассчитанной по расширенному методу Хюккеля, получают магические числа электронов, к-рые могут разместиться на валентных МО данного кластерного полиэдра при координации его лигандами (см. *Молекулярных орбиталей методы*).

Свойства. Кластерные соед. – окрашенные в темные цвета кристаллы [известны отдельные примеры слабоокрашенных или почти бесцв. соед. – $Os_3(CO)_{12}$ и др.]. Большинство незаряженных К. умеренно растворимы в орг. р-рителях. Соли, содержащие кластерные ионы, раств. только в полярных орг. р-рителях, в редких случаях – в воде. Нек-рые незаряженные К. низкой нуклеарности летучи и их можно исследовать масс-спектрометрически. Большинство К. диамагнитно.

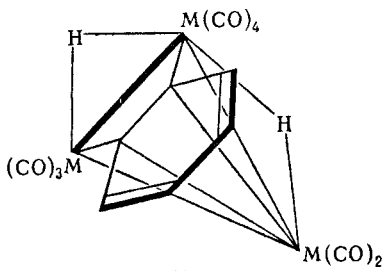
К. участвуют в р-циях двух типов – затрагивающих остов К. и не затрагивающих, когда реагируют только лиганды в лигандной оболочке. Окислит.-восстановит. р-ции включают перенос электронов в остове К., к-рый не сопровождается перестройкой самого остова, но приводит к изменению нуклеарности остова К. (окислит. деградация). Напр., в гетерометаллич. октаэдрич. К. возможны два направления р-ции – элиминирование осн. кластерообразующего элемента или гетероатома. Так, К. состава $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ при окислении переходит в пятиядерный нейтральный $Fe_5C(CO)_{15}$, а в К. состава $[Fe_3M_3C(CO)_{15}]^-$, где M = Rh, Co, при окислении всегда элиминирует Rh или Co.

Р-ции присоединения характерны как для гомо-, так и для гетерометаллич. К., при этом вместе с изменением числа КВЭ происходит и перестройка металлополиэдров. Так, К. с конфигурацией тетрагон. пирамиды (число КВЭ 74) в ре-

зультате р-ций присоединения переходят в октаэдрич. К. (число КВЭ 86).

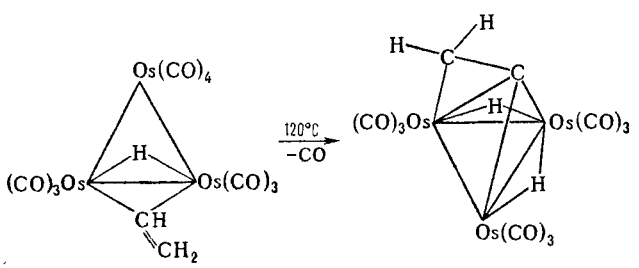
Разрыв одной из связей металл-металл в остове К., имеющего магическое число КВЭ, как правило, происходит в результате присоединения по этой связи двухэлектронного лиганда; разрыв одной из связей металл–металл сопровождается перегруппировкой остова К., напр. тетраэдр $[H_3Os_4(CO)_{12}]^-$ переходит в «бабочку» $H_3Os_4(CO)_{12}NO$. Замещение одного металла на другой при сохранении нуклеарности К. идет в соответствии с принципом изолобальной аналогии металлсодержащих фрагментов. Наиб. активны в р-циях замещения галогениды металлов, напр.: $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-} + RhCl_3 \cdot H_2O \rightarrow [Fe_5RhC(CO)_{16}]^-$.

Координация (реберная, граневая) лигандов на неск. металлич. центрах в К. существенно отличается от координации тех же лигандов в моноядерных комплексах, соотв. кардинально меняется и реакц. способность этих лигандов. Напр., необычен способ граневой координации молекул бензола на трех металлич. центрах в трехъядерных кластерах Os и Ru. В отличие от моно- и *бис*-ареновых комплексов переходных металлов, в к-рых плоская молекула бензола связана с металлом симметрично всеми шестью атомами углерода, в К. координация бензола с металлоциклом осуществляется благодаря одной связи С—С бензольного кольца, при этом два атома Н в качестве мостиковых лигандов переходят в металлоцикл (IV). Молекула этилена



IV

связана с трехъядерным металлоциклом Os_3 (реберная координация) посредством одной σ- и одной π-связи (V). При нагр. К. винильный лиганд теряет еще один атом Н (к-рый переходит в качестве лиганда в металлоцикл) и перемещается над плоскостью цикла Os_3, что приводит к возникновению особого типа граневой координации (VI):



V VI

Методы синтеза. Кластерные соед. образуются при восстановлении солей металлов в присут. соответствующих лигандов, напр.:

$$Pd(OCOCF_3)_2 \xrightarrow[PR_3]{CO,\,H^+} Pd_n(CO)_x(PR_3)_y$$

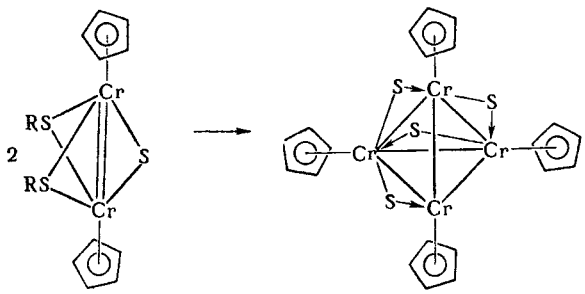
($n = 3$, $x = 3$, $y = 4$; $n = 4$, $x = 5$, $y = 4$; $n = 10$, $x = 14$, $y = 4$; $n = 23$, $x = 20$, $y = 8$; $n = 38$, $x = 28$, $y = 12$). К. получают также термич. или фотохим. отщеплением лигандов от др. К., напр.:

$$Os_3(CO)_{12} \xrightarrow[-CO]{250\,^\circ C} Os_6(CO)_{18} + Os_7(CO)_{21} + Os_8(CO)_{23}$$

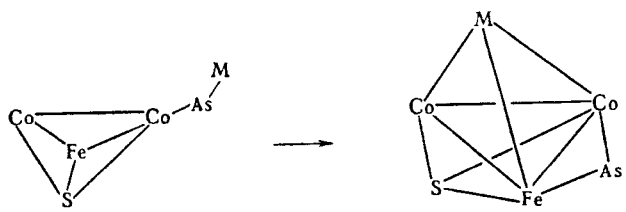
Лиганды CO отщепляются также при действии сильных восстановителей, напр.:

$$Co_4(CO)_{12} \xrightarrow{Na/ТГФ} [Co_8(CO)_{18}]^{2-}$$

Разработаны менее общие приемы получения К. заданной нуклеарности, напр. при «сдваивании» димеров с кратными связями металл–металл:



или благодаря «стягивающему» эффекту лигандов:



Кластерные частицы – безлигандные металлич. К. в виде ультрадисперсных металлич. систем или «голых» кластерных ионов. Это особое состояние в-ва, занимающее промежут. положение между кластерными соед., с одной стороны, и коллоидными частицами, чернями, порошками и, наконец, компактными материалами, с другой. Они имеют след. отличит. особенности: доля поверхностных атомов металла соизмерима с числом атомов в объеме частицы; поверхностная и внутр. энергия отдельно взятой частицы также соизмеримы; кристаллич. структура кластерных частиц отличается от структуры массивного образца металла – отсутствует плотная упаковка, увеличены расстояния между атомами и т. д. Форма и структура кластерной частицы носят неравновесный характер и соответствуют состояниям с энергией, отличной от минимальной. В кластерном состоянии могут находиться как любые металлы и сплавы, так и карбиды, нитриды, оксиды, бориды, сульфиды и др., в т. ч. кластерные частицы могут присутствовать в керамич. и композиц. материалах.

Методы получения кластерных частиц основаны на конденсации пара металла. Они отличаются по способам испарения металла (плазменное, термическое в ячейке Кнудсена, электроннолучевое) и по способам конденсации пара металла (сверхзвуковое истечение пара металла в вакуум, испарение в разреженной атмосфере инертного газа – метод газового испарения, криогенная конденсация пара металла на подложку, гомог. нуклеация металлич. пара и др.). Общее условие формирования ультрадисперсных частиц в таких системах – высокая скорость нуклеации при возможно меньшей скорости роста размеров частиц. Особое значение для получения ультрадисперсных частиц имеют взрывные методы; напр., метод электрич. взрыва проводников может с успехом использоваться для получения кластерных частиц трудноиспаряемых тугоплавких металлов. Хим. методы получения кластерных частиц основаны на термич. и фотохим.

разложении соед. металлов с летучими лигандами (карбонилов металлов, солей орг. к-т и др.).

Св-ва кластерных частиц и материалов на их основе сильно зависят от размеров частиц. Однако большинство методов получения кластерных частиц не позволяет контролировать рост К. в такой степени, чтобы получать ультрадисперсные частицы строго определенного и одинакового размера. Даже узкое (с разбросом не более $\pm 10\%$) распределение частиц по размерам – пока еще трудно достижимая цель.

Кластерные материалы. Представляют собой матрицу, в к-рой равномерно распределены металлич. К.– соед. или частицы. Матрицами чаще всего служат карбоцепные полимеры, напр. полиэтилен, графит и цеолиты. Установлена связь уникальных физ. характеристик кластерных материалов (квазиодномерной металлич. проводимости, полупроводниковых, сверхпроводящих, магн. св-в, особенностей взаимод. с излучением и др.) именно с наличием у них значительных взаимод. металл–металл, определяющих тип структуры материалов. Возможность достаточно широкого варьирования межъядерных расстояний металл–металл, природы и числа лигандов, степени окисления металла и др. факторов позволяет создавать материалы с тем или иным типом проводимости.

Разработан ряд методов заполнения каналов в жестких цеолитовых матрицах металлическими К.; таким путем получены К. ртути, железа, серебра и др. Показано, напр., что цеолиты, содержащие К. железа,– хорошие катализаторы синтезов по Фишеру–Тропшу, обладают высокой активностью и селективностью по отношению к метану, устойчивы длит. время и легко регенерируются. Исследуются каталитич. св-ва металлонаполненных полимеров и цеолитов. Найдены условия формирования металлич. К. в полимерных матрицах (полиэтилене, полипропилене, полифениленоксиде и др.) методом высокоскоростного термораспада р-ров соед. металлов в расплавах полимеров. Размер металлич. К. зависит от концентрации металла и природы матриц и находится в пределах 1,5–3,0 нм с узким распределением по размерам; К. расположены периодично в изотропном материале. Такие материалы являются новым классом однофазных металлополимеров с повыш. термич. устойчивостью, улучшенными мех. и необычными магн. и электрич. св-вами.

Применение. Кластерные соед. типа Fe_4S_4 входят в состав ферментов, таких, как ферредоксины, нитрогеназа, и играют большую роль в ряде важнейших биол. процессов (окисление, фиксация атм. азота и др.). Кластерные группировки – осн. структурные элементы т. наз. фаз Шеврёля состава $PbMo_6S_8$ (см. *Молибдена сульфиды*) – сверхпроводящих материалов с высокими критич. т-рами. Цепочки из атомов металлов – осн. структурный элемент квазиодномерных проводящих материалов.

Использование кластерных соед. в качестве катализаторов – важное направление в исследованиях по катализу. К. переходных металлов занимают промежут. положение между гетерогенными и гомогенными (металлокомплексными) катализаторами, сохраняя преимущества тех и других. Разработаны методы закрепления кластерных соед. на пов-сти носителей, в результате чего получен новый тип гетерог. катализаторов – кластерных, перспективных для процессов, в к-рых требуется участие в каталитич. акте нескольких (в т. ч. разных) атомов металлов. Реализованы процессы каталитич. гидрирования и окисления на кластерных палладиевых катализаторах.

Координац. соед. с неск. атомами металла, соединенными мостиковыми атомами неметаллич. элементов, часто наз. «обменными кластерами», рассмотрены в статье *Полиядерные соединения*.

Лит.: Петров Ю. И., Физика малых частиц, М., 1982; Губин С. П., «Вестник АН СССР», 1984, № 1, с. 5 59; его же, «Успехи химии», 1985, т. 54, в. 4, с. 529–55; его же, Химия кластеров. Основы классификации и строение, М., 1987; Петров Ю. И., Кластеры и малые частицы, М., 1986.

С. П. Губин.

КЛАТРА́ТЫ (от лат. clathratus – защищенный решеткой) (соединения включения), образованы включением молекул, наз. «гостями», в полости кристаллич. каркаса, состоящего из молекул др. сорта, наз. «хозяевами» (решетчатые К.), или в полость одной большой молекулы-хозяина (молекулярные К.). Среди решетчатых К. в зависимости от формы полости различают: клеточные (криптатоклатраты), напр. К. гидрохинона, *газовые гидраты*; канальные (тубулатоклатраты), напр. К. мочевины, тиомочевины; слоистые (*интеркалаты*), напр. *графита соединения*. Молекулярные К. подразделяются на кавитаты, имеющие полость в виде канала или клетки, напр. соед. циклодекстрина с I_2 или амилазы с I_2, и адикулаты, у к-рых полость напоминает корзину. Белковые К. наз. клатринами.

Между молекулами гостя и хозяина может не быть никаких взаимод., кроме ван-дер-ваальсовых (как, напр., в газовых гидратах), но часто между гостями и хозяином, кроме ван-дер-ваальсова взаимод., имеются слабые связи типа водородных (напр., клатратная молекула гексагидрата уротропина связана с каркасом К. тремя водородными связями). Соед. с координац. связью между гостем и хозяином, напр. комплексы *краун-эфиров* и *криптандов*, наз. клатратокомплексами. Соотношение между кол-вами молекул гостей и хозяев в общем случае нецелочисленное (напр., $Br_2 \cdot 8{,}6\ H_2O$). Решетчатые К. существуют только в кристаллич. состоянии, молекулярные – также и в р-ре.

Часто не все полости хозяина заполнены молекулами гостя. При допущении, что хозяин имеет стабильную α-модификацию (с хим. потенциалом μ_α) и метастабильную клатратную β-модификацию, в полостях к-рой может находиться по одной молекуле гостя, а на ее хим. потенциал (μ_β) не влияет природа гостей, степень заполнения полостей (y) для неполярных гостей определяется из соотношения:

$$\mu_\alpha - \mu_\beta = \nu[RT\ln(1 - y) - y^2U],$$

где ν – число полостей, приходящееся на одну молекулу гостя, U – энергия взаимод. гость–гость. Термодинамич. стабильность К. обеспечивается благоприятным расположением молекул в полостях каркаса, вследствие чего слабые межмол. взаимод. приводят к выигрышу энергии в 20–50 кДж/моль при образовании К. по сравнению с энергией компонентов в своб. состоянии.

Наиб. благоприятные для образования К. характеристики хозяина – объемная молекула (напр., гидрохинон, три-*о*-тимотид, или циклич. тример 2-гидрокси-6-метил-3-изопропилбензойной к-ты) и направленные связи при малых координац. числах атомов, их образующих, напр. в каркасах из тетраэдрич. группировок (вода, SiO_2, Ge). Поскольку длины связей Si—O—Si и O—H—O приблизительно одинаковы, гости в клатратном гидрате и К. на основе SiO_2 (клатрасил) м. б. одни и те же. Напр., известен клатратный гидрат и клатрасил метана кубич. сингонии ($a = 1{,}2$ нм). Однако эти соед. имеют разл. термич. устойчивость. К. аналогичных структур образуют Ge и Si со щелочными металлами. Известны К. на основе комплексных соед., напр. соед. Шеффера

$$[Cd(4\text{-}CH_3C_5H_4N)_4(NCS)_2] \cdot 0{,}67(4\text{-}CH_3C_5H_4N) \cdot 0{,}33H_2O,$$

где 4-метилпиридин – одновременно и лиганд, и гость.

Способность гостя к клатратообразованию в осн. определяется размером и формой его молекул, а не их хим. природой. Гостями м. б. как молекулы, так и ионы. Напр., в клатратном гидрате ($изо$-$C_5H_{11})_4NF \cdot 38H_2O$ гость – катион, а хозяин – каркас, построенный из молекул воды и анионов F^-. В гидрате $HPF_6 \cdot 6H_2O$ гость – анион PF_6^-. Если каркас хозяина имеет полости разного типа, то возможно включение двух или неск. типов гостей одновременно. Частичное или полное заполнение полостей гостями подходящего размера приводит к дополнит. стабилизации клатратного каркаса. Напр., т. пл. клатратного гидрата ТГФ $\cdot 17H_2O$ 5,1 °С, а двойного гидрата ТГФ $\cdot H_2S \cdot 17H_2O$ 21,3 °С. Возможны и более сложные виды клатратообразования, когда

молекулярные К., сами являясь гостями, заполняют полости или слои в решетке др. хозяина.

Образование К. может быть использовано при синтезе стереорегулярных полимеров (полимеризация в каналах К.), в хроматографии, для хранения газов и высокотоксичных в-в, защиты легкоокисляющихся на воздухе соед., опреснения морской воды, разделения соед., близких по св-вам, но отличающихся геометрией молекул (включая оптич. изомеры), и др. Так, нормальные углеводороды, спирты, карбоновые к-ты, образующие К с мочевиной (диаметр каналов ~0,5 нм), м. б. отделены от их разветвленных изомеров, диаметры молекул к-рых превышают ~0,5 нм.

Термин «клатрат» ввел Г. Пауэлл в 1948, термин «соединение включения» – В Шленк в 1949.

Лит Хаган М Клатратные соединения включения, пер с англ , М , 1966, Пауэлл Г. М , в кн Нестехиометрические соединения, пер с англ , М , 1971, с. 398–450, Inclusion compounds, v 1 3, ed by J. L Atwood, L, 1984 См также лит. при ст *Газовые гидраты* *К А Удачин*

КЛЕЕВЫЕ КРАСКИ, суспензии пигментов и наполнителей в водных р-рах пленкообразователей синтетич., животного или растит происхождения. В качестве пленкообразователей используют 1) гл. обр. глютиновые, казеиновые и альбуминовые клеи, 2) карбоксиметилцеллюлозу, поливиниловый спирт, поливинилацетат; 3) камеди (напр., гуммиарабик), крахмал, декстрин. (См. *Клеи природные*.) В состав К. к. могут входить также стабилизаторы, загустители, гидрофобизаторы (стеараты Са и Al), диспергаторы (октиловый или ниониловый спирт). В К. к. применяют неорг. и орг. пигменты. Наполнитель – обычно мел.

Приготовляют К. к. непосредственно перед нанесением, смешивая концентрир. водную суспензию (пасту) пигментов и наполнителей с ~10%-ным водным р-ром пленкообразователя (клея). Наносят распылением, кистью, валиком (см. *Лакокрасочные покрытия*) на предварительно покрытые грунтовкой пов-сти – бетонные, кирпичные, оштукатуренные и деревянные. Высыхают К. к. при комнатной т-ре, образуя пористые и, как правило, неводостойкие покрытия, обладающие малой мех. прочностью, но хорошими декоративными св-вами. Поэтому их применяют для отделки внутр. помещений. Исключение – казеиновые К. к., отличающиеся водостойкостью, т. к. раств. в воде только при введении добавок оснований (сода, известь, NH_3) Их применяют для наружных работ и как моющиеся покрытия.

Художеств. К. к. (акварельные, гуашевые) готовят на основе пленкообразователей растит. происхождения (гуммиарабик, вишневый клей, казеин); в темперные краски добавляют растит. масла или олифы.

Лит Лакокрасочные покрытия, пер с англ , под ред Х В Четфилда, М , 1968 *Б Р Ливщиц.*

КЛЕЙ (адгезивы), композиции на основе в-в, способных соединять (склеивать) разл. материалы благодаря образованию между их пов-стями и клеевой прослойкой прочных адгезионных связей (см. *Адгезия*, *Склеивание*) Могут содержать также отвердители и добавки, напр. наполнители, р-рители, стабилизаторы, пластификаторы, эластификаторы. Добавками модифицируют св-ва клея – липкость (способность клея «сцепляться» с пов-стью при комнатной т-ре), вязкость, скорость отверждения, сохранность, или жизнеспособность (время, в течение к-рого клей пригоден к применению), а также св-ва клеевой прослойки – прочность, жесткость, термо-, морозо-, атмосферостойкость и др. Клеящие св-ва жидких в-в могут проявляться при комнатной т-ре, а твердых в-в – при нагреве или действии р-рителей.

По типу основы К. подразделяют на органические (см. *Клеи природные*, *Клеи синтетические*) и *клеи неорганические*. Они м. б. жидкими (р-ры, эмульсии, суспензии, индивидуальные мономеры), пастообразными или твердыми (пленки, гранулы, порошки, прутки). одно- или многоупаковочными. Последние поставляются чаще всего в виде двух частей [отвердитель и (или) ускоритель отверждения – отдельно от основной композиции], совмещаемых непосредственно перед употреблением. По назначению подразделяются на конструкционные, предназначенные для сборки машин, летательных аппаратов, строит. конструкций и др. (образуют клеевые соед., выдерживающие высокие напряжения – не менее 10 МПа), неконструкционные и специальные (напр., *липкие ленты*). *Г. В Комаров.*

КЛЕЙ НЕОРГАНИ́ЧЕСКИЕ, *клеи* на основе клеящих в-в (связок) неорг. природы.

Минеральные клеи производят в виде порошков, р-ров и дисперсий. Клеи-дисперсии разделяют на клеи-цементы, состоящие из минер. или металлич. порошка и жидкой фазы (вода, водные р-ры солей, к-т или щелочей), и клеи-пасты (напр., суспензии глины, шликеры); склеивание первыми основано на хим. взаимод. дисперсионной среды и дисперсной фазы, вторыми – на высыхании дисперсионной среды. Клеи-растворы – насыщ. или перенасыщ. р-ры; при склеивании в результате выделения твердой фазы превращ. в дисперсную систему. Отвердевание как клеев-цементов, так и клеев-растворов обусловлено конденсацией (агрегацией) дисперсных частиц. При введении порошка наполнителя клеи-растворы превращ. в клеи-цементы. По хим. природе клеящей системы наиб. важны керамич., фосфатные и силикатные клеи.

Керамич. клеи – композиции на основе высокоплавких оксидов Mg, Al, Si, Zr (т. пл. 2825, 2053, 1728 и 2700 °С соотв.) и оксидов щелочных металлов (т. пл. 350–400 °С) с добавками селитры, HBO_3, а в нек-рых случаях, для повышения термостойкости, – порошков металлов (Al, Cu, Ni, Si, Fe, Ti, Ba). В зависимости от количеств. соотношения высоко- и низкоплавких оксидов получают композиции с т. пл. 500–1100 °С. Готовят сплавлением компонентов, быстрым охлаждением сплава (фритты) в воде, сушкой, измельчением, смешением с наполнителями и др. модификаторами при добавлении воды. Представляют собой суспензии тонкоизмельченных компонентов в воде или, напр., в среде 1%-ного р-ра нитроцеллюлозы в амилацетате. Примерная рецептура (в мас. ч.): фритта 60–70, коллоидный SiO_2 1–2, порошок металла 5–20, вода 25–32; состав фритты (в мас. ч.): 23–28 SiO_2, 10–15 Al_2O_3, 10–20 Na_2O, 3–6 K_2O, 3–6 Ba_2O_3, 8–12 ZnO, 4–6 CaO. Для повышения прочности клеевого соединения керамич. клеи армируют металлич. сетками. Клей наносят на соединяемые пов-сти, выдерживают на воздухе для удаления воды, после чего склеивают при небольшом давлении и т-ре, превышающей на 20–50 °С т-ру плавления композиции, в течение 15–20 мин с послед. плавным охлаждением. Клеевые соед. работоспособны до 3000 °С, но отличаются хрупкостью. Прочность соединений металлов при сдвиге 6–20 МПа. Применяют для склеивания керамики, металлов, кварца, графита и др. термостойких материалов в авиац., электронной пром-сти, приборостроении.

Фосфатные клеи. Наиб. распространены алюмофосфатные и алюмохромфосфатные.

Алюмофосфатные клеи – вязкие жидкости или пасты. Могут содержать наполнители (напр., металлы, графит, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, MgO, ZrO_2). Связку готовят не более чем за 3 дня до использования, растворяя при нагревании $Al(OH)_3$ в H_3PO_4 (соотношение 1 : 5) или кислый алюмофосфат в воде, и смешивают с наполнителем непосредственно перед употреблением клея. Состав наиб. распространенной связки (в мас. ч.): 7,5 Al_2O_3, 33,0 P_2O_5, 59,5 H_2O. Примерная рецептура клея (в мас. ч.): связка 7, смесь наполнителей 10. При склеивании затвердевают при комнатной т-ре или при 100–600 °С (скорость повышения т-ры 1,5–2 °С/мин) в течение соотв. неск. суток или часов Легко окисляющиеся материалы склеивают в вакууме или среде инертного газа. Клеевые соединения работоспособны до 2000 °С, не выделяют летучих продуктов, после термообработки до 300 °С водостойки. Клеи с неметаллич. наполнителями обеспечивают высокие стабильные диэлектрич. св-ва. Прочность соединений металлов при равномерном отрыве 1–10 МПа; она мало меняется с повышением т-ры. Применяют для соединения металлов, к-рые не взаимод. с H_3PO_4, керамики, стекол, графита, ситалла и др. в произ-ве электровакуумных и электронагреват. приборов в радиоэлектронной и электро-

техн. пром-сти, при нанесении теплозащитных и огнеупорных покрытий.

Алюмохромфосфатные клеи могут содержать наполнители (напр., TiO_2, Al_2O_3, ZrSi), орг. и кремнийорг. полимеры, снижающие хрупкость клеев. Алюмохромфосфатную связку готовят: взаимод. фосфата Al с фосфатом Cr; нейтрализацией фосфорной к-той $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ и соед Cr (III); растворением 65%-ной $H_2Cr_2O_7$ в алюмофосфатной связке. Соотношение в связке $P_2O_5 : M_2O_3 = 1{,}13–2{,}26$ (M_2O_3 – смесь Al_2O_3 с Cr_2O_3). При одинаковой плотности р-ров сохранность алюмохромфосфатных связок больше, чем у алюмофосфатных. После отвердевания при 20 °С за 10–20 сут клеи характеризуются вязкоупругими св-вами и низкой водостойкостью. Термообработка при 200 °С повышает прочность и водостойкость. Применяются для соединения металлов и неметаллов.

Силикатные клеи – водные р-ры силикатов Na или K (жидких стекол) или дисперсии на их основе; содержат наполнители (глина, CuO, SiO_2, Fe_2O_3), модифицирующие добавки (P_2O_5, V_2O_5, алюминат Na или др.). Отверждаются: 1) при комнатной т-ре под действием твердых отвердителей (Ca_2SiO_4, целлюлозная бумага) или при изменении pH среды после введения наполнителей; 2) при т-рах до 100 °С в результате испарения воды, коагуляции и поликонденсации. Клеевые соед. работоспособны до 1100 °С. Недостатки – гигроскопичность клеевой прослойки и снижение диэлектрич. св-в при повыш.. т-рах. Применяют для склеивания керамики, стекол, асбеста, металлов, картона, бумаги и др. материалов в радиоэлектронике, авиац. и металлургич. пром-сти.

Металлические клеи разделяют на пасты, порошки и клеи-пленки. Клеи-пасты получают на основе жидкого металла, напр. Ga (т. пл. ок. 30 °С), или эвтектич. сплава жидкого металла с др. металлами, напр. In, Sn, плавящегося при более низкой т-ре, чем Ga, и порошка более тугоплавкого металла, напр. Cu, Al, Fe, Ni, Mg. Компоненты клея смешивают непосредственно перед применением при т-ре, лишь незначительно превышающей т-ру плавления жидкого металла. Галлиевый клей-паста может содержать (в мас. ч.): 65 Ga, 35 порошок Cu. Пасту наносят фторопластовой лопаткой на пов-сти деталей, подогретых до 35 ± 2 °С, к-рые притирают друг к другу. В результате диффузии жидкого металла в тугоплавкий в клеевом слое образуются интерметаллич. соединения и твердые р-ры, имеющие высокие т-ры плавления. Клей переходит в твердое состояние при комнатной т-ре или при 120–140 °С в течение соотв. 24 или 6–8 ч.

Клеи-порошки готовят из легкоплавких сплавов, напр. на основе Bi, Pb, Sn, In, Cd (т. пл. 47 °С при содержании указанных элементов соотв. 44,7, 22,6, 8,3, 19,1 и 5,3%).

Клеи-пленки – предварительно спеченные ленты из тугоплавких металлов, к-рые перед использованием пропитывают жидким металлом. К ним относят также раздельно наносимые (каждый на одну из соединяемых пов-стей) тонкие слои In и более тугоплавкого, чем In, металла (Cr, Al, сплава Cr—Ni или др.) при соотношении толщин слоев 1 : 10. Слои металлов взаимод. при 20 °С при контакте склеиваемых деталей. Следует предотвращать окисление и загрязнение пов-сти In. Склеивание основано на растворении In в тугоплавком металле.

Металлич. клеи придают шву тепло- и электропроводность, высокую жесткость. Прочность при равномерном отрыве при 20 °С соединений, выполненных с помощью галлиевых клеев, составляет 26–30 МПа. Клеевые соединения работоспособны выше 800 °С. Применяют для соединения металлов, кварца, стекол, металлов с керамикой, ферритами, кремнием и др., для крепления выводов диодов и транзисторов на контактах монтажных схем, а также датчиков высокочастотных мех. колебаний, для соединения пленок из термостойких полимеров в радиотехн., авиац. и др. отраслях пром-сти.

Лит. Сычев М. М., Неорганические клеи, Л., 1974; Кардашов Д. А., Синтетические клеи, 3 изд., М., 1976, с. 202–16, Копейкин В. А., Петрова А. П., Рашкован И. Л., Материалы на основе металлофосфатов, М., 1976.

Г. В. Комаров.

КЛЕЙ ПРИРО́ДНЫЕ, *клеи* на основе клеящих прир. полимеров. Могут содержать модифицирующие добавки: р-рители (вода), антисептики (фенол, салициловая или борная к-та), стабилизаторы (щелочи, жидкое стекло), смолы, повышающие липкость, напр. канифоль.

Животные клеи. Глютиновые (протеиновые) клеи получают из материалов, богатых *коллагеном*, – костей, сухожилий, обрезков кож и сырых шкур животных, а также их ниж. слоя (мездры), чешуи и плавательных пузырей рыб и др. Выпускают: сухие клеи – брикеты разл. формы, плитки площадью до 400 $см^2$ и толщиной до 1,5 см, чечевицеподобные гранулы размером 3–5 мм, чешуйки, порошки; галерту – студень с 40–50% сухого остатка; жидкие клеи-растворы в воде. Перед применением сухие клеи и галерту заливают водой для набухания, а затем подогревают до 65–70 °С (обычно на водяной бане). Нагретый р-р наносят на соединяемые пов-сти и соединения выдерживают под давлением 0,3–1,0 МПа при 20 °С не менее двух суток. В отечеств. пром-сти распространенные клеи – мездровый, костный и рыбий технический. Применяют для соединения древесины, кожи, бумаги, для приготовления клеевых красок, рыбьи клеи (из-за неприятного запаха) – для склеивания этих же материалов в технике. Прочность клеевых соединений при скалывании не менее 6 МПа, теплостойкость 50 °С. Клеи отличаются низкой водостойкостью и загнивают под действием микроорганизмов.

Казеиновые клеи получают из *казеина* или продуктов его переработки (напр., галалита). Выпускают в виде порошков и р-ров в щелочных или нейтральных средах. Порошки перед применением разводят водой. Примерная рецептура жидкого клея (в мас. ч.): казеин 100, канифоль 36, жидкое стекло 40, фенол 2,5, вода 600. Р-ры хранятся не менее 6 мес, порошки – до 5 мес, после чего их подвергают повторному испытанию на клеящую способность. Продолжительность склеивания при 20 °С от неск. мин (для бумаги) до 24 ч (для древесины). Наиб. распространен казеиновый канцелярский клей, применяемый для соединения древесины, фанеры, бумаги, картона, бумаги со стеклом, древесины с тканью и др. Прочность при скалывании клеевых соединений древесины 10 МПа (после 24 ч пребывания в воде 7 МПа). Жидкие клеи нетоксичны и неогнеопасны.

Альбуминовые клеи. Примерный состав (мас. ч.): *альбумин* 100, вода 900, известковое молоко 7,5. Сохраняет клеящие св-ва в течение 6–9 ч. Клеи отверждаются при 100–120 °С, а при введении в их состав аммиака и параформальдегида – при комнатной т-ре. Применяются для склеивания тех же материалов, что и казеиновые клеи, но образуют более водостойкие клеевые соединения.

Растительные клеи. Рассмотрены наиб. распространенные К. Клеи на основе крахмала – порошки, содержащие техн. крахмал с добавлением муки и антисептика. Перед применением их заливают холодной водой, а затем при добавлении горячей воды заваривают и охлаждают. Используют гл. обр. для приклеивания обоев и склеивания бумаги. Декстриновые клеи – водные р-ры продуктов частичного расщепления гомополисахаридов; используют гл. обр. декстрин, получаемый из крахмала. Хранятся не менее 6 мес. Склеивают ими при комнатной т-ре в течение 3–6 мин бумагу, фотобумагу, картон, наклеивают бумагу на стекло, древесину. Клеи на основе НК – р-ры *каучука натурального* в бензине или его водные суспензии; сухой остаток 35% (см. *Резиновые клеи*). Бальзам – продукт очистки пихтовой *живицы*. Склеивают ими по технологии переработки клеев-расплавов, нагревая детали до 55–60 °С и охлаждая до комнатной т-ры. Применяют для склеивания линз, призм и др. оптич. деталей из силикатного стекла. Не деформирует оптич. детали; недостаток – низкая прочность (при отрыве 4–6 МПа).

Лит. Сборник технических условий на клеящие материалы, под ред. Д. А. Кардашова, Л., 1975, с. 383–408, 420–424.

Г. В. Комаров

КЛЕЙ СИНТЕТИ́ЧЕСКИЕ, *клеи* на основе синтетич. мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей.

К. с. получили наиб. широкое распространение по сравнению с др. клеями (см. *Клеи природные*, *Клеи неорганические*) благодаря возможности легкого и направленного изменения их св-в. Чаще всего К. с. классифицируют по хим. природе основы на термореактивные (реактивные) и термопластичные. У первых при склеивании изменяется хим. структура, и они из пластичного состояния необратимо переходят в стеклообразное или эластичное (см. *Резиновые клеи*) в результате протекания хим. р-ции – поликонденсации, полимеризации или полиприсоединения (процесс наз. *отверждением*). У вторых хим. структура при склеивании не изменяется; они затвердевают в результате удаления р-рителя (клеи-растворы) или застывания расплава (клеи-расплавы, или термоплавкие клеи). Ниже рассмотрены наиб. важные К. с. этих двух групп.

Реактивные клеи – композиции на основе мономеров, реакционноспособных синтетич. олигомеров и полимеров, а также НК и СК.

Феноло-формальдегидные клеи получают на основе гл. обр. резольных феноло-формальд. смол (Ф.-ф. с.). Хорошими клеящими св-вами обладают Ф.-ф. с. с мол. м. 300–500. Клеями служат ацетоновые, спиртовые или водные р-ры немодифицированных Ф.-ф. с. и пленки, изготовленные пропиткой волокнистых материалов (напр., бумаги из сульфатной целлюлозы) спиртовым р-ром Ф.-ф. с. Сохранность от 30 мин до 4 ч (жидкие клеи) и 1–5 сут (пленочные). Отверждаются при комнатной т-ре под действием сульфокислот или при 140–150 °С (феноло-резорцино-формальд. клеи – в нейтральной среде). Клеевая прослойка работоспособна до 70–150 °С (обычно до 100 °С) в зависимости от природы Ф.-ф. с. и отвердителя, а также т-ры отверждения; водо-, масло-, бензостойка, обладает высокой адгезией к полярным пов-стям, но очень хрупка и не выдерживает напряжения, возникающего при тепловом расширении соединяемых материалов. Применяют для склеивания древесины, фанеры, пенопластов и др. материалов, при изготовлении слоистых конструкций, тары и т. п. в авиац., мебельной и др. отраслях пром-сти.

Для повышения эластичности клеевых прослоек Ф.-ф. с. модифицируют поливинилацеталями (феноло-ацетальные клеи), а также др. термопластами и каучуками (фенолокаучуковые клеи), а для придания повышенных тепло- и термостойкости (до 300–500 °С) – кремнийорг., титанорг. или карборансодержащими соед. (табл. 1).

Феноло-ацетальные клеи выпускают в виде р-ров в спиртах, кетонах, смесях спиртов с ароматич. углеводородами или в виде пленок. Сохранность не менее 6 мес. Отверждаются при 140–150 °С в течение 0,5–2 ч. Обладают высокой адгезией к металлам, керамике, нек-рым отвержденным реактопластам и к термопластам. Отвержденные клеи высокопрочны при разл. видах нагружения, бензо- и маслостойки, в отсутствие добавок, повышающих теплостойкость, работоспособны до 60 °С. Клеевые прослойки на основе нек-рых этих клеев тепло-, термо- и атмосферостойки. Применяют для сборки силовых конструкций из металлов, стеклопластиков, керамики и др. материалов в пром-сти и быту.

Феноло-каучуковые клеи могут содержать вулканизующие системы, наполнители (напр., асбест), термостабилизаторы. Одноупаковочные клеи выпускают в виде пленок, в т. ч. армированных стеклянными или полиамидными тканями; их сохранность не менее 4 мес. Двухупаковочные клеи готовят смешением р-ра Ф.-ф. с. с резиновой смесью; их сохранность 6–24 ч. Отверждаются при 120–200 °С и давлении 0,35–2 МПа в течение 1–4 ч. Отвержденные клеи высокопрочны при разл. видах нагружения, тепло- и водостойки, устойчивы в разл. климатич. условиях; при 150–200 °С работоспособны до 30 000 ч и более, при 300 °С – 500–1000 ч. Применяют при изготовлении сотопластов, сборке конструкций из металлов, стекло- и углеродопластов, для приклеивания теплозащиты и теплоизоляции гл. обр. в авиац. и ракетной технике. Недостатки: выделение летучих в-в при склеивании и необходимость высоких давлений (до 2 МПа), непригодность для соединения соосных деталей по цилиндрич. пов-стям.

Эпоксидные клеи получают на основе эпоксидных смол и продуктов их модификации. Могут содержать отвердитель, наполнитель (порошки металлов, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 и др., волокна, ткани, сетки), эластификаторы (каучуки, термопласты, олигоэфиракрилаты), пластификаторы (фталаты, себацинаты), р-рители (спирты, кетоны, ксилол), реакционноспособные р-рители (глицидиловые эфиры) и др. Порообразователи вводят во вспенивающиеся клеи. Выпускают в виде пленок, порошков, прутков, паст, вязких жидкостей. Обладают высокой адгезией к полярным пов-стям, высокими физ.-мех. характеристиками в отвержденном состоянии, не выделяют летучих продуктов и незначительно усаживаются при отверждении. Двухупаковочные эпоксидные клеи начинают отверждаться после смешения компонентов, одноупаковочные, содержащие латентный (скрытый) отвердитель, для отверждения требуется нагреть.

Табл. 1. **СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КЛЕЕВ**

Состав*	Режим отверждения			Макс. рабочая т-ра, °С	Прочность клеевого соед. при 20 °С, МПа	
	т-ра, °С	продолжительность, ч	давление, МПа		при сдвиге	при равномерном отрыве
Резольная Ф.-ф.с. + бутадиен-нитрильный каучук + отвердитель (ВК-32-200)	175 ± 5	1	0,6 2,0	200	15	18
Резольная Ф.-ф.с. + поливинилбутираль (БФ-2)	140–175	1	0,8 2,0	60	12 15	20–30
Резольная Ф.-ф.с. + поливинилбутиральфурфураль (БФР-2К)	150–180	1 2	1 2	200	20	
Резольная Ф.-ф.с. + поливинилформальэтиаль + алкоксисилан (ВС-10Т)	180	2	0,06–0,2	300	20	
Резольная Ф.-ф.с. + элементоорг. олигомер (ВК-18)	180	3	0,03 0,2	500	15 18	30
Резольная Ф.-ф.с. + модифицированный бутадиен-нитрильный каучук (ВК-3)	165 ± 5	1	0,6 2,0	150	18	13
Резольная Ф.-ф.с. + бутадиен-нитрильный карбоксилатный каучук (ВК-13)	200	2	0,6 0,8	300	20	18

* В скобках указана марка клея.

Ниже комнатной т-ры отверждаются комплексами BF_3 с гликолями, алифатич. аминами или эфирами, смесью аминов с трифенилфосфитом (сохранность неск. мин), при комнатной т-ре – алифатич. аминами за 4–12 ч до степени, при к-рой изделие можно подвергать дальнейшей обработке; отверждение ускоряют введением фенолов, спиртов, третичных аминов (сохранность 1–2 ч). Макс. прочность при сдвиге (15–20 МПа) клеевых соед. достигается через неск. сут; работоспособны при т-рах не выше 80 °С.

Ароматич. аминами, ангидридами многоосновных карбоновых к-т, дициандиамидом, феноло-формальд. смолой эпоксидные клеи отверждаются при 120–200 °С в течение 10–2 ч (сохранность клея не менее 24 ч). Прочность клеевых соед. до 35 МПа, они работоспособны от −50 до 200 250 °С, устойчивы к действию влаги и в тропич. климате. Эластифицир. клеи создают клеевые прослойки, отличающиеся высокой трещиностойкостью. Эпоксидные клеи универсальны; их применяют практически во всех областях народного хозяйства.

Полиуретановые клеи получают на основе изоцианатов (в т. ч. и блокированных) и гидроксилсодержащих соед. (гл. обр. олигоэфиров), реагирующих с образованием полиуретанов. Могут содержать инициаторы отверждения (вода, спирты, водные р-ры солей щелочных металлов и карбоновых к-т), порошкообразные наполнители (TiO_2, ZnO, цемент), р-рители (ацетон, спирты, хлорзамещенные углеводороды), добавки полимеров (напр., хлорированный ПВХ). Выпускают в виде жидкостей разл. вязкости. Сохранность двухупаковочных клеев 1–3 ч. Они отверждаются при комнатной т-ре в течение не менее 24 ч или при 100–150 °С и давлении до 0,3 МПа в течение 3–6 ч. По сравнению с другими К. с. обладают наиб. высокой адгезией к разл. материалам. Отвержденные клеи водо-, масло- и атмосферостойки, устойчивы к действию топлив, ароматич. углеводородов; работоспособны гл. обр. от −200 до 120 °С, клеи на основе полиэфиркарборанов и изоцианатов – до 500 °С и выше (табл. 2). Применяют при сборке конструкций из металлов, пластмасс, стекла, керамики в авиац. и космич. технике, стр-ве, машино- и автомобилестроении, при изготовлении дублир. материалов из полимерных пленок и др.

Табл. 2. **СОСТАВ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КЛЕЕВ**

Состав*	Режим отверждения			Макс. рабочая т-ра, °С	Прочность клеевого соед. при 20°С, МПа	
	т-ра, °С	продолжительность, ч	давление, МПа		при сдвиге	при равномерном отрыве
Алифатич. олигоэфир + толуилендиизоцианат + цемент + ацетон (ПУ-2)	20	72	0,1–0,3	100	20	35
	105 ± 5	4				
Полиэфир на основе адипиновой к-ты, пропиленгликоля и глицерина + аддукт толуилендиизоцианата с триметилолпропаном (301)	20	72	0,4–0,5	100	18	29
Полиэфиркарборан + изоцианат + асбест (ВК 20)	150	3	0,03–0,15	500–800	19,7	
Олигоуретан + аминный отвердитель (КИП-Д)	−10	14 сут	0,01–0,1	100	4–6,5	
	35	5 сут				
Модифицированный олигоэфир + полиизоцианат (Вилад 11к-3)	120	3	0,1–0,2	100	25	
	20	7 сут			16,5	

* В скобках указана марка клея.

Основа одноупаковочных активируемых влагой полиуретановых клеев – уретановый форполимер, содержащий своб изоцианатные группы. В отсутствие влаги (напр., в герметично закрытой емкости) сохранность этих клеев до 1 года. Однако они сравнительно быстро отверждаются при комнатной т-ре после нанесения на склеиваемые пов-сти; сохранность клея слоем 0,25 мм на воздухе при 23 °С и влажности 50% составляет от 15 мин до 5 ч, время отверждения в этих условиях и давлении 0,02–0,2 МПа – от 1 до 18 ч (при 35–100 °С – до 5 мин). Основа одноупаковочных термически активируемых полиуретановых клеев – полиуретановый форполимер с блокированными изоцианатными группами или смесь полиэфирполиола с *изоцианатом блокированным*. М. б. в виде вязких жидкостей или твердых продуктов. Сохранность при 20 °С до 1 года. Отверждаются при 80–120 °С в течение 20 – 4 ч. Отвержденные клеи работоспособны от −60 до 120 °С. Применяют для склеивания металлов и преим. неметаллов в разл. отраслях пром-сти.

Карбамидные клеи получают на основе мочевино- и (или) меламино-формальд. смол. Могут содержать отвердители (карбоновые или минер. к-ты – преим. щавелевая, молочная, соляная, фосфорная и их аммониевые соли), наполнители (активные – мука злаков, крахмал, производные целлюлозы; инертные – древесная мука, гипс), пластификаторы (диэтиленгликоль, резорцин), хлоропреновые латексы, термопласты, напр. поливинилацетат, полиметилметакрилат (гл. обр. в виде дисперсий), вспенивающие агенты, ПАВ. Срок хранения смол при 18–23 °С составляет 2–6 мес. Готовят клеи растворением порошкообразных смол в воде с послед. смешением их водных р-ров с др. ингредиентами.

Карбамидные клеи – жидкости разл. вязкости или пасты. М. б. одно- или двухупаковочными. Сохранность клея, в к-рый введен отвердитель (1% NH_4Cl), 2–24 ч. Отверждаются при комнатной т-ре в присут. отвердителя в течение 3–6 ч; при 90–120 °С в присут. отвердителя за 0,5–2 мин или без него за 5–12 мин. Характеризуются хорошей адгезией к древесине, пожаро- и взрывобезопасностью. Отвержденные клеи бесцветны, водо- и плеснестойки. Прочность при скалывании клеевых соед. разл. древесных материалов при 20 °С в сухом состоянии 1,5–4,0 МПа, после выдержки в воде при 20 °С в течение 2 сут 3 МПа.

Менее токсичны (благодаря меньшему содержанию своб. формальдегида) и в отвержденном состоянии более водостойки клеи на основе мочевино-меламино-формальд. и мочевино-бензогуанамино-формальд. смол, чем клеи на основе мочевино-формальд. смол. С помощью клеев на основе меламино-формальд. смол получают соед. более высокого качества, чем с др. карбамидными клеями. Благодаря дешевизне эти клеи самые крупнотоннажные. Применяют их в столярных работах, произ-ве мебели, фанеры, макетов и др. изделий из древесины.

Кремнийорг. клеи получают на основе *кремнийорганических полимеров*. Могут содержать: отвердитель (обычно орг. пероксиды, амины, щелочи, силазаны), эпоксидные олигомеры, каучуки и др. орг. полимеры, повышающие эластичность и прочность клеевой прослойки, полиорганометаллосилоксаны, улучшающие термостойкость, эластичность и адгезию, наполнитель (асбест, BN, Cr_2O_3, ZnO и др.), р-ритель (этилацетат, спирт, толуол и др.). Выпускают в виде вязких жидкостей или паст. Отверждаются в течение 2–3 ч при 150–270 °С, с помощью силазанов – при комнатной т-ре. Отверждеиные клеи отличаются высокой тепло-, термо- и атмосферостойкостью; работоспособны от −60 до 600 °С (длительно) и до ~1000 °С (кратковременно), а клеевые прослойки на основе кремнийорг. эластомеров от −110 до 260–300 °С. Применяют для склеивания металлов, теплостойких неметаллич. материалов (напр., стеклотекстолитов, графита, асбоцемента, теплостойких резин), приклеивания к металлам теплоизоляции и теплозащитных покрытий в авиац., ракетной и др. отраслях пром-сти.

Полиэфирные клеи получают на основе ненасыщ. сложных полиэфиров, напр. олигоэфиракрилатов и (или) полиэтиленгликольмалеинатов, олигокарбонатакрилатов. Могут содержать наполнитель (стекловолокно, SiO_2, тальк, цемент), мономеры (стирол, винилацетат, метилметакрилат, акриловая к-та, амиды ненасыщ. карбоновых к-т), полифункциональные соед. (аллиловые эфиры дикарбоновых к-т, триаллилцианурат), эпоксидные смолы, полиизоцианаты, загуститель (насыщ. полиэфиры). Сохранность многоупаковочных клеев от неск. мин до неск. ч. Их отверждают в присут. инициатора, а в нек-рых случаях и ускорителя (нафтената Со, третичных аминов) от неск. ч до 3 сут при 20 °С или от неск. мин до неск. ч при 60–100 °С. Применяют для склеивания полиэфирных стеклопластиков, термопластов, металлов, древесины, в произ-ве оптич. изделий, мебели, в стр-ве, машиностроении.

Одноупаковочные композиции на основе олигоэфир- или олигокарбонатакрилатов со строго определенным соотношением инициатора (гл. обр. кумилгидропероксида), ускорителя (аминов, амидов) и ингибитора (фенолов) наз. анаэробными клеями. Их можно хранить на воздухе, обычно

в полиэтиленовой упаковке, стенки к-рой проницаемы для O_2, не менее 1 года. По вязкости η разделяют на сильнотекучие (η = 10–20 мПа·с), текучие (η = 20–200 мПа·с), средней вязкости (η = 200–2000 мПа·с), труднотекучие (η = 2000–20 000 мПа·с) и пастообразные (η = 20 000–100 000 мПа·с). Отверждаются без доступа воздуха при 15–35 °С в течение 6 ч после обработки соединяемых пов-стей активаторами (напр., солями переходных металлов – $FeCl_3$, $CuCl_2$, Pb-, Co- или Ni-солями жирных к-т) или в течение 24 ч без такой обработки, а при 100 °С – в течение 15–30 мин. В СССР выпускаются анаэробные клеи анатерм, унигерм и ВАК. В зависимости от состава отвержденные клеи работоспособны от –253 до 300 °С. Применяют для контровки винтовых и болтовых соединений, фиксации подшипников, зубчатых колес на валу, втулок, уплотнения резьбовых и фланцевых соединений и др.

Акрилатные клеи получают на основе мономеров – акрилатов, цианакрилатов, реже их форполимеров и полимеров (в виде р-ров в собственных мономерах). Могут содержать наполнители (аэросил, кварцевая мука), пластификаторы (дибутилфталат, трифенилфосфат), модифицирующие добавки (синтетич. смолы, каучуки, др. мономеры, напр. стирол, винилацетат, акрилонитрил, акриловая к-та, диаллилфталат, глицедилметакрилат). Цианакрилатные клеи содержат также ингибитор полимеризации (гидрохинон, SO_2). Выпускают акрилатные клеи в виде жидкостей (однокомпаковочные) или порошка и жидкости (двухупаковочные). Склеивание происходит при 20–100 °С или под действием УФ лучей. Сохранность после введения ускорителя отверждения может составить всего 1 ч. Для увеличения сохранности двухупаковочных клеев ускоритель в виде р-ра, напр. в хлорир. углеводороде, наносят на одну из соединяемых пов-стей, а акрилатный компонент – на другую. Отверждение после приведения обработанных пов-стей в контакт заканчивается за неск. мин. В герметичной таре сохранность цианакрилатных клеев 6 мес, однако они быстро (за неск. с или неск. мин при 20 °С в зависимости от природы субстрата) отверждаются в отсутствие инициатора и ускорителя отверждения; процесс ускоряется влагой воздуха, слабыми основаниями или спиртами. Отвержденные акрилатные клеи масло-, топливо-, водо- и атмосферостойки, а клеи на основе цианакрилатов удовлетворительно устойчивы в воде. Работоспособны до 70–80 °С; отвержденные цианакрилатные клеи, модифицированные бифункциональными соед., – до 150 °С. Применяют для склеивания орг. и силикатных стекол, пластмасс, металлов; цианакрилатные клеи – в произ-ве изделий, требующих быстрой сборки, в приборостроении, электронике и оптике; для присоединения тензорезисторов, соединения живых тканей в медицине, заливки трещин в металлич. деталях.

Полиимидные клеи получают на основе полиамидокислот, олигоимидокислот, олигоимидов либо исходных соед. для их синтеза, превращающихся при отверждении в полиимиды. Могут содержать наполнители (алюминиевая пудра, асбест, стекловолокно), эластификаторы (каучуки) и термостабилизаторы (соед. As). Выпускаются в виде вязких р-ров (10–15%-ной, 50–60%-ной или 30–50%-ной концентрации соотв. на основе полиамидокислот, олигоимидокислот или олигоимидов) в полярных р-рителях (напр., ДМФА, диглиме, диоксане, хлорир. углеводородах, фурфуроле) или пленок, армированных стеклотканью, металлич. сетками и др. Жидкие клеи чувствительны к действию влаги и нагреванию; ок. 0 °С в отсутствие влаги их можно хранить от неск. мес до 1 года. Пленочные клеи в обычных условиях хранятся длит. время. Отверждаются при 150–450 °С и давлении 1–1,5 МПа в течение неск. ч. Отвержденные клеи отличаются высокой термо-, водо-, атмосферо- и химстойкостью. Применяют в авиац. и космич. технике при сборке силовых конструкций из Ti, Be, легир. сталей, термостойких неметаллич. материалов, напр. графита, керамики, стеклопластиков.

Термопластичные клеи – композиции на основе термопластов.

Полиакриловые клеи получают на основе полимеров акрилатов, метакрилатов и их сополимеров (гл. обр. бутилакрилата или этилгексилакрилата с акриловой и метакриловой к-тами, стиролом, винилацетатом, этилакрилатом, метилакрилатом). Выпускают в виде р-ров в орг. р-рителях (напр., в этилацетате, толуоле, хлороформе, ацетоне) или дисперсий в воде. Могут содержать наполнители (аэросил, цемент, мел), пластификаторы, полимеры (нитрат целлюлозы, канифоль, сополимер винилхлорида с винилацетатом). Нек-рые типы клеев на основе низкомол. продуктов полимеризации бутил- или этилгексилакрилата и их смесей с высокомол. гомологами (т. н. схватывающие клеи) обладают постоянной клейкостью в отсутствие р-рителя и способны при небольшом давлении и комнатной т-ре быстро «схватываться» с разл. пов-стями. Клеевые прослойки водо-, атмосферо-, масло- и топливостойки, м. б. прозрачными. Применяют для склеивания стекол, термопластов, бумаги, тканей в произ-ве тары и др. упаковки, липких лент и нетканых материалов.

Полиамидные клеи получают на основе полиамидов. Выпускают в виде жидкостей или твердых материалов (порошки, прутки, пленки и др.). Могут содержать р-рители (спирты, вода, фенолы, 25%-ный р-р $CaCl_2$ в метаноле), пластификаторы (глицерин, касторовое масло, этерифицированное этиленгликолем), наполнители (порошки оксидов металлов, волокна), а также др. полимеры (канифоль, модифицир. бутанолом феноло-формальд. смолу, полиизобутилен). Твердые полиамидные клеи – типичные клеи-расплавы. Интервал т-р текучести в зависимости от типа полиамида 150–275 °С. Обладают хорошей адгезией к разл. материалам, в отвержденном состоянии – высокой эластичностью, топливо-, масло- и плесенестойкостью, устойчивостью к р-рам солей; работоспособны от –60 до 60–80 °С. Применяют в машино- и приборостроении для соединения металлов между собой, а также с неметаллами, в произ-ве бумажной и картонной упаковки, изделий ширпотреба из кожи и тканей, для переплета книг, альбомов и др. полиграфич. изделий.

Поливинилацетальные клеи получают на основе поливинилацеталей. Могут содержать пластификаторы, модификаторы, повышающие теплостойкость (диизоцианаты, глиоксаль, феноло-альдегидные смолы). Клей на основе немодифицир. поливинилацеталей выпускают гл. обр. в виде пленок, сохранность к-рых не менее 1 года. Характеризуются высокой адгезией к полярным пов-стям, в т. ч. к металлам и стеклу, а на основе поливинилбутираля являются также бесцветными, прозрачными, свето- и морозостойкими. Работоспособны до 60 °С, но недостаточно водостойки. Применяют для изготовления многослойных стекол, в произ-ве одежды.

Поливинилацетатные клеи – 25–70%-ные р-ры поливинилацетата в орг. р-рителях, напр. в спиртах, кетонах, эфирах, метиленхлориде, и его водные дисперсии (содержание полимера 35–60%). Выпускают в виде вязких жидкостей или паст. Могут содержать пластификаторы, природные и синтетич. смолы (канифоль, шеллак, поливинилбутираль, феноло-формальд. или алкидные смолы), антисептики (пентахлорфенолят Na), а пастообразные клеи – наполнители (кварцевая мука, мел, тальк), дисперсные клеи – стабилизаторы (поливиниловый спирт). В герметичной таре можно хранить при 0–40 °С не менее 1 года. Обладают хорошей адгезией к разл. материалам, дешевы, водные дисперсии негорючи и безвредны. Клеевые прослойки работоспособны до 40 °С, топливо-, масло- и атмосферостойки, но имеют низкие водостойкость и прочность при длит. нагружении. Применяют для склеивания бумаги, пластмасс, древесины, тканей, кожи, металлов в разл. отраслях пром-сти, стр-ве и быту.

Поливинилхлоридные клеи получают на основе ПВХ, хлорированного ПВХ или сополимеров винилхлорида с винилацетатом и др. мономерами. Могут содержать др. полимеры (эпоксидная либо кумарон-инденовая смола, каучуки), наполнители (TiO_2, SiO_2, мел), пластификаторы,

пигменты. Выпускают в виде р-ров в орг. р-рителях (кетонах, хлорир. углеводородах, эфирах, ТГФ) или дисперсии в пластификаторах (т. наз. пластизольные клеи). Концентрация клеев-растворов составляет 10–30%, пластизольных клеев – не менее 90%. Хранятся в герметичной таре 0,5–6 мес. Склеивание клеями-растворами проводят при комнатной т-ре от 0,5 до неск. сут, а пластизольными клеями при 120–170 °С в течение 10–30 мин. Клеевые прослойки стойки к действию агрессивных сред, отличаются высокой прочностью при расслаивании, работоспособны до 60 °С. Применяют для склеивания натуральных и искусств. кож, замши (в произ-ве обуви), тканей, древесины, пенопластов, для приклеивания материалов на основе поливинилхлорида к разл. материалам, пластизольные клеи для соединения замасленных пов-стей металлов, напр. в автомобильной пром-сти.

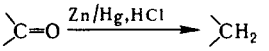
Полиолефиновые клеи получают на основе гомо- и сополимеров этилена или полиизобутилена. Могут содержать наполнители, др. полимеры (атактич. полипропилен, прир. смолы, низкомол. полистирол), модификаторы, придающие повыш. адгезию и текучесть в расплавл. состоянии (малеиновый ангидрид, акриловая к-та, капролактам, воск, парафин) или повыш. теплостойкость полиизобутиленовому клею (дивинилбензол), антиоксидант. Выпускают в виде гранул, пленок, лент, шнуров, порошка, волокон, а полиизобутиленовый клей – в виде р-ров (напр., в бензине). Полиэтиленовыми клеями соединяют по технологии склеивания клеями-расплавами при 200–210 °С, полиизобутиленовыми – по технологии склеивания контактными клеями. Наиб. распространение получили клеи на основе сополимеров этилена с винилацетатом (склеивают при 110–140 °С в течение 1–15 с). Применяют для соединения текстильных материалов в швейном произ-ве, при изготовлении упаковочных материалов, в произ-ве обуви, липких лент и др.

Полиэфирные клеи получают на основе насыщ. сложных полиэфиров, напр. продуктов взаимод. этиленгликоля и (или) бутиленгликоля с терефталевой, себациновой, ортофталевой или др. к-тами. Могут содержать наполнитель (TiO_2, SiO_2), р-ритель (метиленхлорид, ацетон), модифицирующие добавки (полиизоцианаты, др. полимеры). Выпускают в виде порошков, гранул, пленок, прутков. Склеивают ими по технологии склеивания клеями-расплавами. Клеевые прослойки водо- и атмосферостойки, работоспособны от −60 до 150 °С. Применяют для склеивания пленок и тканей из полиэтилентерефталата, а также др. термопластов.

Лит. Сборник технических условий на клеящие материалы, под ред. Д. А. Кардашова, Л., 1975; Кардашов Д. А., Синтетические клеи, 3 изд., М., 1976; Петрова А. П., Термостойкие клеи, М., 1977; Кардашов Д. А., Петрова А. П., Полимерные клеи. Создание и применение, М., 1983; Прицкин Л. М., Кардашов Д. А., Вакула В. Л., Мономерные клеи, М., 1988; Handbook of adhesives ed. by I. Skeist, 2 ed., N.Y., 1977; Lees W. A., Adhesives in engineering design, L., 1984; Shields J., Adhesives handbook, 3 ed., L., 1984; Landrock A. H., Adhesives technology handbook, Park Ridge (N.Y.), 1985; Habenicht G., Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen, B., 1986.

Г. В. Комаров

КЛЕ́ММЕНСЕНА РЕА́КЦИЯ (восстановление по Клемменсену), восстановление карбонильной группы альдегидов и кетонов до метиленовой (дезоксигенирование) под действием амальгамы Zn в соляной к-те:



Р-цию проводят при кипячении карбонильного соед. и Zn/Hg с избытком HCl в присут. орг. р-рителя или без него; выходы 50–80%. Стерически затрудненные соед. восстанавливаются с меньшими выходами.

В К. р. вступают алифатич., жирно-ароматич. и ароматич. карбонильные соединения. При наличии в молекуле одной или неск. функц. групп (COOH, COOR, OAlk, OH и др.) последние остаются неизменными, напр.

В условиях К. р. происходит восстановление сопряженных с карбонильной группой связей C=C, гетероциклич. ядер, а также замена галогена в α-положении к карбонильной группе на водород.

Побочные р-ции – образование пинаконов, олефинов и смолистых продуктов.

Механизм К. р. до конца не изучен. Установлено, что кислород отщепляется в виде H_2O от частично восстановленного интермедиата, связанного с Zn.

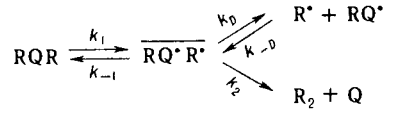
Известны многочисл. варианты К. р., различающиеся природой р-рителя и способом амальгамирования Zn. Часто применяют не смешивающиеся с водой и HCl р-рители. Так, для выведения исходного в-ва и продукта из кислой зоны р-ции часто используют кипящий толуол (модификация Мартина); выход продукта ок. 90%.

К. р. используют в осн. для получения угдеводородов из жирно-ароматич. кетонов. Р-ция открыта Э. Клемменсеном в 1913.

Лит. Мартин Э., в кн.: Органические реакции, пер. с англ., т. 1, М., 1948, с. 194–296; Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 4, М., 1971, с. 202, там же, т. 5, с. 548; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 132, там же, т. 2, М., 1982, с. 506; Vedejs E., «Organic reactions», 1975, v. 22, p. 401–22.

К. В. Вацуро

КЛЕ́ТКИ ЭФФЕ́КТ, общее назв. явлений, характерных для р-ций в жидкой и твердой фазах и обусловленных попаданием пары реагирующих частиц в окружение молекул среды («клетку»). Типичные К. э. наблюдаются в р-рах при термич., фотохим. или радиац. распаде молекул RQR (константа скорости k_1), в результате к-рого образуются радикальные пары $\overline{RQ^{\bullet}R^{\bullet}}$, окруженные молекулами р-рителя в той же полости, что и «материнские» молекулы. При этом происходит частичная рекомбинация радикалов с образованием исходных молекул RQR (константа скорости k_{-1}):



Остальные радикальные пары могут либо претерпеть превращ. с появлением продуктов Q и R_2 (константа скорости k_2), либо продиффундировать из клетки (константа скорости k_D) и прореагировать с р-рителем SH или к.-л. реагентом в р-ре. Вышедшие из клетки радикалы, совершая независимые диффузионные движения, к-рые способствуют спиновой конверсии радикальных пар (см. ниже), могут с определенной вероятностью неоднократно возвращаться в исходную клетку (константа скорости k_{-D}) и повторять все взаимод. до тех пор, пока не произойдет рекомбинация или р-ция одного из радикалов.

Внутриклеточная рекомбинация радикалов приводит к след. К. э.: 1) квантовый выход мономол. фотодиссоциации в р-рах значительно меньше, чем в газовой фазе, где он равен 1. Так, квантовый выход фотодиссоциации I_2 и Br_2 в CCl_4 составляет 0,14 и 0,22 соответственно. 2) При термич. или фотохим. распаде инициатора радикальной полимеризации наблюдаемая константа скорости $k_{набл}$ существенно меньше ожидаемой k_1, если $k_{-1}, k_2 \gtrsim k_1$. Если $k_D \approx 0$, то, согласно схеме, $k_{набл} = k_1 k_D/(k_{-1} + k_D + k_2)$. 3) В системе появляются продукты внутриклеточной рекомбинации. Напр., при распаде ацетилпероксида в толуоле наряду с метаном, образующимся по р-ции $CH_3^{\bullet} + SH \rightarrow CH_4 + S^{\bullet}$, появляется этан: $\overline{CH_3^{\bullet}\,CH_3^{\bullet}} \rightarrow C_2H_6$. При совместном распаде $CH_3N{=}NCH_3$ и $CD_3N{=}NCD_3$ в изооктане образуются только продукты внутриклеточной рекомбинации $CH_3\ CH_3$ и $CD_3\ CD_3$, а $CH_3\ CD_3$ отсутствует. 4) При частичном распаде оптически активных молекул, напр. L L, на радикалы, имеющие своб. валентности на оптически активном атоме, могут образоваться молекулы LL, DD и LD, из-за чего происходит рацемизация оставшегося в-ва. 5) При частичном распаде меченых соед. на способные к изомеризации радикалы наблюдается внутримол. изотопный обмен. Напр., при

распаде ацилпероксидов, меченых по карбонилу ^{18}O, метка переходит в пероксидную группу.

Др. группа К. э. связана с изменением суммарного электронного спина радикальной пары (спиновой конверсии). В частности, не способные к рекомбинации триплетные *T*-пары превращ. в синглетные *S*-пары, способные к внутриклеточной рекомбинации. Т. к. эти превращ. индуцируются магн. ядрами ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O, ^{19}F, ^{31}P и др., в результате происходит обогащение этими изотопами продуктов внутриклеточной рекомбинации по сравнению с продуктами, образующимися из вышедших из клетки радикалов, входивших в состав немагнитных *T*-пар - т. наз. изотопная селекция ядер, или магн. изотопный эффект (см. *Магнитно-спиновые эффекты*). Напр., при фотодиссоциации бензоилпероксида в присут. триплетного сенсибилизатора в клетке оказывается *T*-пара $\overline{C_6H_5COO^{\bullet}\cdot C_6H_5^{\bullet}}$. Поскольку в *T*–*S*-превращении преим. участвуют пары, содержащие ^{13}C, кол-во этого изотопа в фенилбензоате, образовавшимся в результате внутриклеточной рекомбинации радикалов, на 23% больше, чем в бензоле, являющимся продуктом внеклеточных превращ. $C_6H_5^{\bullet}$. К. э. проявляется также в том, что продукты, образующиеся при рекомбинации радикалов внутри клетки, и продукты превращения радикалов, вышедших из клетки, имеют противоположные знаки *химической поляризации ядер*.

К К. э. относят также снижение т. наз. связевой селективности углеводородов RH, напр., различие в скорости переноса атома H от первичного, вторичного и третичного атома C к одному и тому же радикалу в жидкой фазе меньше, чем в газовой. Это объясняется конкуренцией между скоростью р-ции в клетке (внутриклеточного переноса H) и скоростью выхода RH из клетки. В пределе, если скорость р-ции в клетке значительно превосходит скорость выхода из клетки, происходит практически полное нивелирование связевой селективности. Напр., для р-ции $RH + {}^{\bullet}OH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$ найдено, что отношение констант скорости для метана и этана в газовой фазе составляет 1 : 30, а в водном р-ре – 1 : 3. По указанной выше причине *кинетический изотопный эффект* $\chi = k_H/k_D$ для этой р-ции с участием C_6H_{12} и C_6D_{12} в р-ре меньше, чем в газовой фазе. В жидкости, напр., $\chi_{эфф} = 1{,}1$, тогда как в газовой фазе $\chi_{ист} \approx 3$ 4. Еще большее нивелирование различий в реакц. способности обнаружено в случае р-ций в твердой фазе.

Лит.: Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, М., 1978; Беляков В. А., Бучаченко А. Л., «Хим. физика», 1983, № 11, с. 1510 14; Грагеров И. П., Киприанова Л. А., Левит А. Ф., Химическая поляризация ядер в исследовании механизма реакций органических соединений, К., 1985; Лебедев Я. С., «Докл. АН СССР», 1985, т. 281, № 3, с. 636 40.

С. Г. Энтелис

КЛЕШНЕВИ́ДНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, то же, что *хелаты*.

КЛЕ́Я–КИ́ННЕРА–ПЕ́РРЕНА РЕА́КЦИЯ (р-ция Киннера Перрена), получение производных фосфоновых и фосфиновых к-т (гл. обр. галогенангидридов, их тио- и селеноаналогов) взаимод. алкилгалогенида с галогенидом трехвалентного P и $AlCl_3$ (или др. подобной к-той Льюиса) с послед. обработкой образующегося комплекса в-вом, содержащим реакционноспособную группу, напр.:

$$RCl + PCl_3 + AlCl_3 \rightarrow RPCl_3\cdot AlCl_4 \xrightarrow{H_2O} RP(O)Cl_2$$

В качестве галогенидов P используют соед. общей ф-лы R_nPHal_{3-n}, где $n = 0$ или 1, R = Alk, OAlk; Hal = Cl, Br. В р-цию вступают хлор-, бром- и иодпроизводные углеводородов (последние наиб. активны); при использовании пропил-, бутил- и изобутилгалогенидов образуются соед. с изомерным алкильным радикалом. Получение комплексов с участием высокореакционноспособных алкилгалогенидов (напр., CH_3Cl, C_2H_5Cl, C_2H_5I) осуществляют при охлаждении, в остальных случаях реагенты смешивают и нагревают в герметичном сосуде или в реакторе с обратным холодильником. В качестве р-рителей часто используют избыток RHal. При эквимолярном соотношении реагентов образуются твердые комплексы, при соотношении $RCl : R'PCl_2 : AlCl_3$, равном 1 : 1 : 2, – жидкие, к-рые более удобны в обращении.

Разложение комплексов проводят: водой при т-ре ок. 0 °C в среде CH_2Cl_2; карбоновыми к-тами, CO, альдегидами или кетонами в отсутствие р-рителя при 80–170 °C; сераорг. соединениями, а также серой и сульфидами металлов при 60 - 100 °C (образуются тионфосфонаты или тионфосфинаты). Варьируя кол-во взятого в р-цию спирта, получают $RP(O)(OR')Cl$ или $RP(O)(OR')_2$. Для связывания галогенида металла применяют KCl, пиридин или дибутилфталат.

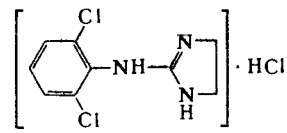
По р-ции, подобной описанной, из комплексов на основе $AlCl_3$ при действии на них восстановителей (напр., порошка Al, Zn или Fe) получают галогенфосфины, при действии HF, SbF_3 или AsF_3 – фторфосфораны, при действии амидов пергалогенкарбоновых к-т – фосфазоацилы $RC(O)N{=}PHal_3$.

Р-цию применяют в лаб. практике. Она открыта Дж. Клеем в 1951 и независимо А. Киннером и Э. Перреном в 1952.

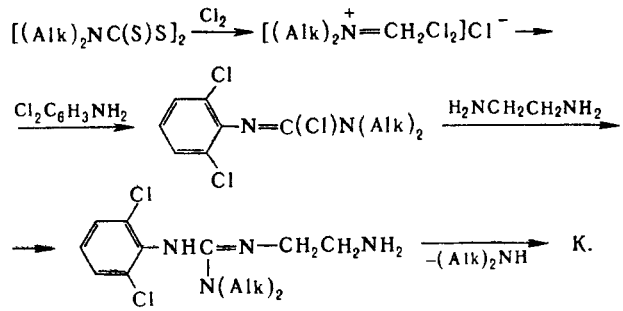
Лит.: Ивин С. З. [и др.], в кн.: Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды третьей конференции, М., 1972, с. 387 97

Г. И. Дрозд

КЛОФЕЛИ́Н [гидрохлорид 2-(2,6-дихлорфениламино)-2-имидазолина], бесцв. кристаллы; т. пл. 313–314 °C (с разл.);



раств. в воде, плохо – в этаноле, практически не раств. в $CHCl_3$ и диэтиловом эфире. Получают из тетраметил- или тетраэтилтиурамдисульфида по схеме:

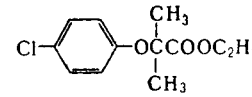


К. влияет на адренореактивные системы, обладает гипотензивным действием. Механизм последнего связан с возбуждением α-адренорецепторов центр. адренергич. нейронов, оказывающих тормозящее влияние на сосудодвигат. центр продолговатого мозга.

Лит.: Глушков Р. Г. [и др.], «Хим.-фармацевт. ж.», 1978, № 1, с. 93 96.

Б. А. Медведев

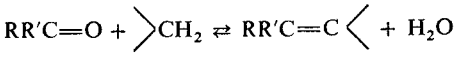
КЛОФИБРА́Т [этиловый эфир 2-(*п*-хлорфенокси)изомасляной к-ты, атро́мид, атромидин С, липомид, мисклерон], мол. м. 239,75; светло-желтая жидкость со слабым ароматич. запахом; т. кип. 140 °C; не раств. в воде, раств. в этаноле, диэтиловом эфире и др. орг. р-рителях.



К. понижает содержание в плазме крови триглицеридов, уменьшает образование богатых триглицеридами липопротеидов очень низкой плотности пре-β-липопротеидов, ускоряет катаболизм уже образовавшихся пре-β-липопротеидов вследствие торможения биосинтеза триглицеридов и холестерина в печени (на стадии образования мевалоновой к-ты). Повышает активность липопротеидлипазы; обладает также гипокоагулирующими св-вами, усиливает фибринолитич

активность крови, понижает агрегацию тромбоцитов. Применяют как гипохолестеринемич. ср-во. *Г. Я. Шварц.*

КНЁВЕНАГЕЛЯ РЕАКЦИЯ, конденсация карбонильных соед. с малоновой к-той или с ее эфирами в присут. вторичных аминов; в широком смысле – конденсация карбонильных соед. с в-вами, содержащими активную метиленовую группу (напр., с β-дикетонами) в присут. оснований:



Исходные в-ва обычно нагревают до т-ры не выше 100 °С в этаноле, бензоле или пиридине. В качестве оснований используют NH_3, RNH_2, R_2NH, KF, RbF, CsF. Иногда для проведения процесса достаточно простого смешения р-ров реагентов без катализатора при комнатной т-ре. В нек-рых случаях, особенно при использовании в качестве в-в с активной метиленовой группой цианоуксусной к-ты или ее эфиров, р-цию проводят в присут. пиперидина, β-аланина или CH_3COONH_4 с удалением образующейся H_2O азеотропной перегонкой (модификация Коупа). Выходы К. р. достигают 60–80%.

При взаимод. алифатич. или ароматич. альдегидов с к-тами, содержащими в α-положении к карбоксильной группе активную метиленовую, в среде пиридина (часто с добавкой пиперидина) при 100 °С наряду с К. р. происходит декарбоксилирование (модификация Дёбнера), напр.:

$$CH_3CHO + CH_2(COOH)_2 \rightarrow CH_3CH{=}CHCOOH + CO_2 + H_2O$$

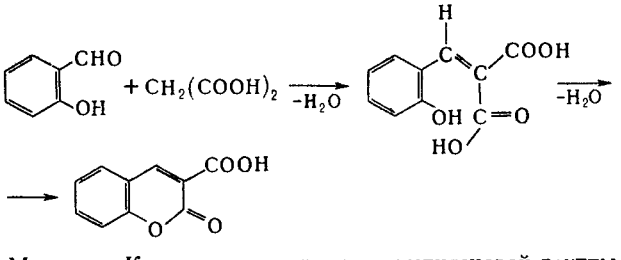
$$C_6H_5CHO + CH_2(CN)COOH \rightarrow C_6H_5CH{=}CHCN + CO_2 + H_2O$$

Если в α-положении к карбонильной группе находится заместитель с сильным отрицат. индуктивным эффектом, образуются гидроксикислоты, напр.:

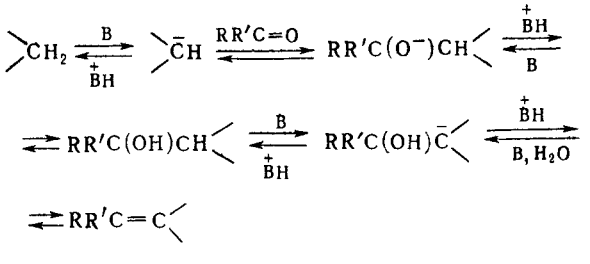
$$CF_3CHO + CH_2(COOH)_2 \rightarrow CF_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH + CO_2$$

При взаимод. альдегидов с малоновой или алкилмалоновыми к-тами в спиртовом р-ре в присут. NH_3 или RNH_2 побочно образуются β-аминокислоты, к-рые при избытке катализатора могут стать основными продуктами р-ции.

Используя К. р., можно получить гетероциклич. соед., напр.:



Механизм К. р. включает отрыв от метиленовой группы под действием основания (B) протона и послед. его перенос к промежут. соединениям:



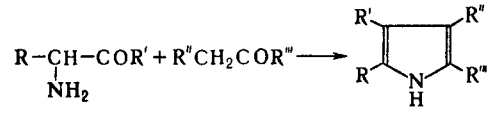
Первая стадия протекает быстрее последующих. Кинетика р-ции обычно описывается ур-нием второго порядка.

К. р. широко применяют для синтеза пестицидов, красителей, лек. ср-в и мономеров. Она открыта Э. Кнёвенагелем в 1896.

Лит.: Серрей А., Справочник по органическим реакциям, пер. с англ., М., 1962, с. 150–52; Jones G., «Organic Reactions», 1967, v. 15, p. 204–599.

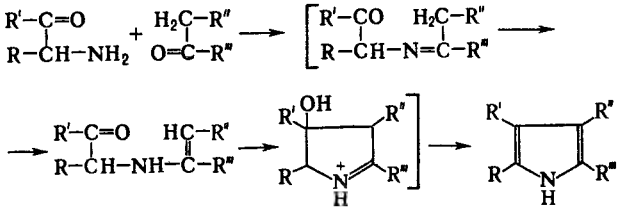
С. К. Смирнов.

КНО́РРА РЕА́КЦИЯ, синтез пирролов взаимодействием α-аминокетонов с карбонильными соед., содержащими активир. α-метиленовую группу:

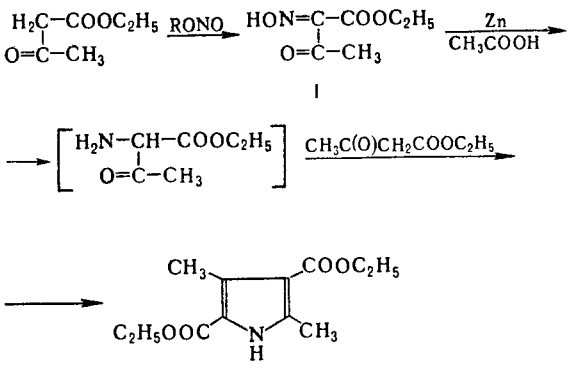


Проводят нагреванием смеси реагентов в уксусной к-те. Р-ция протекает с высоким выходом, если R′ и R‴ – алкил, арил, ацил, алкоксикарбонил, R и R″ – ацил, алкоксикарбонил; при R–H, алкил, арил и R″ – алкил выходы ниже.

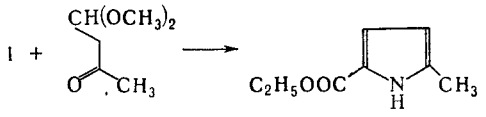
Предполагают, что на первой стадии р-ции СО-группа карбонильного компонента взаимод. с аминогруппой, на второй происходит замыкание цикла:



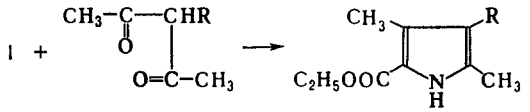
α-Аминокетоны склонны к самоконденсации с образованием производных пиразина, поэтому в К. р. их вводят в виде гидрохлоридов или используют в момент получения при восстановлении α-изонитрозокетонов. Пример такого проведения К. р. – синтез т. наз. пиррола Кнорра через α-гидроксиминоацетоуксусный эфир (ф-ла I):



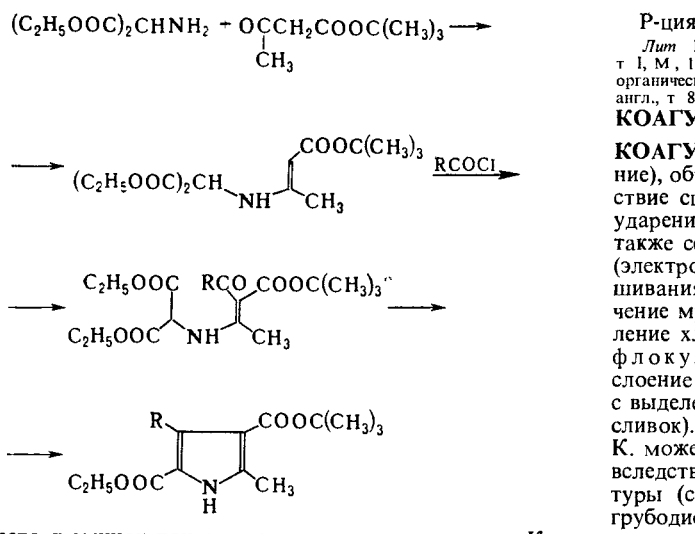
Известен ряд модификаций К. р., включающих стадию отщепления ацильного фрагмента аминокетона; этими способами можно успешно получать не только ацил- и алкоксикарбонилпирролы, но и алкилпирролы. Так, при использовании в качестве карбонильного компонента производных β-кетоальдегидов образуются не пирролкарбальдегиды, а алкилзамещенные пирролы:



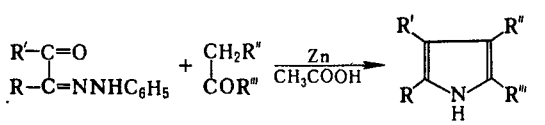
Подобным образом идет р-ция с α-алкил-β-дикетонами.



В случае р-ции аминомалонового эфира с β-кетоэфирами образуется енамин, ацилирование к-рого позволяет осуществить циклизацию, напр :



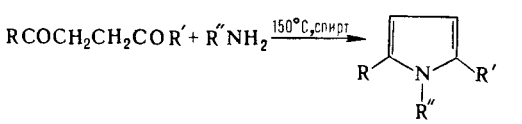
Вместо α-аминокетонов или α-изонитрозокетонов в К. р. могут быть использованы монофенилгидразоны β-дикетонов, напр.:



Р-ция открыта Л. Кнорром в 1884.

К К. р. иногда относят также след р-ции

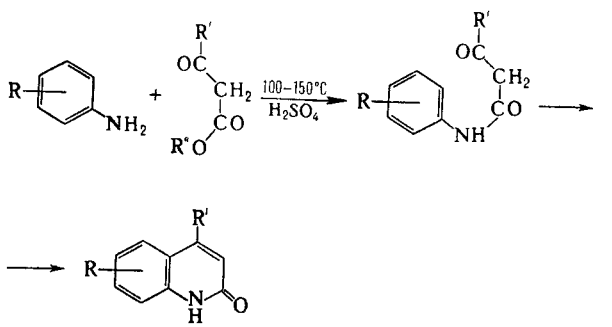
1. Синтез пирролов из 1,4-дикарбонильных соед. и NH_3 или первичных аминов:



R и R′ – алкил, OH, NH_2, NHR.

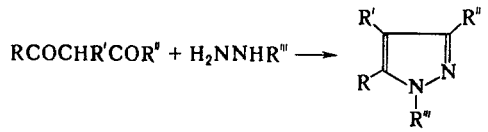
Р-ция открыта в 1885 независимо Л Кнорром и С Паалем; иногда наз. р-цией Пааля–Кнорра.

2 Синтез 2-хинолонов из β-кетоэфиров и ариламинов:



Р-ция открыта Л. Кнорром в 1886.

3. Синтез пиразолов из 1,3-дикарбонильных соед. и гидразинов:



Р-ция открыта Л. Кнорром в 1883.

Лит Гетероциклические соединения, под ред Р Эльдерфилда, пер с англ , т I, М , 1953, с 222 24, Вацуро К.В , Мищенко Г Л , Именные реакции в органической химии, М , 1976, с. 216 18, Общая органическая химия, пер с англ., т 8, М., 1985, с. 198, 204, 356 60 *Л И Белецкий*

КОАГУЛЯНТЫ, см. *Коагуляция.*

КОАГУЛЯ́ЦИЯ (от лат. coagulatio – свертывание, сгущение), объединение частиц дисперсной фазы в агрегаты вследствие сцепления (адгезии) частиц при их соударениях. Соударения происходят в результате броуновского движения, а также седиментации, перемещения частиц в электрич. поле (электрокоагуляция), мех. воздействия на систему (перемешивания, вибрации) и др. Характерные признаки К.– увеличение мутности (интенсивности рассеиваемого света), появление хлопьевидных образований – флокул (отсюда термин флокуляция, часто используемый как синоним К.), расслоение исходно устойчивой к седиментации системы (золя) с выделением дисперсной фазы в виде коагулята (осадка, сливок). При высоком содержании частиц дисперсной фазы К. может приводить к отверждению всего объема системы вследствие образования пространств. сетки коагуляц. структуры (см. *Гели, Структурообразование*). В относительно грубодисперсных системах (суспензиях) при отсутствии броуновского движения первичных частиц о К. можно судить по изменению седиментации – от оседания независимых первичных частиц с постепенным накоплением осадка (бесструктурная седиментация) к оседанию агрегатов сплошным слоем; при достаточно высокой концентрации частиц в системе такой слой образует четкую границу (структурная седиментация). Кроме того, К. приводит к увеличению конечного объема осадка.

К. сама по себе (не осложненная изотермич. перегонкой или *коалесценцией*) не приводит к изменению размера и формы первичных частиц (см. *Дисперсные системы*). К. наиб. характерна для дисперсий твердых в-в (золей, суспензий), в к-рых, в отличие от эмульсий и пен, коалесценция невозможна даже при непосредств. контакте частиц после прорыва разделяющих их пленок жидкости.

Процесс, обратный К.,– распад агрегатов до первичных частиц, наз. пептизацией. Между К. и пептизацией может устанавливаться динамич. равновесие, к-рое для систем с броуновским движением частиц отвечает условию:

$$^1/_2 zE = kT\ln(v_з/v_к),$$

где E – энергия связи частиц в контакте, z – координац число частицы в пространств. структуре коагулята, $v_з$ – объем, приходящийся на одну частицу в золе (при концентрации частиц n $v_з = 1/n$), $v_к$ – эффективный объем, в к-ром происходят смещения частицы относительно положения равновесия в пространств. коагуляц. структуре, k постоянная Больцмана, T абс. т-ра. В лиофильных дисперсных системах, характеризующихся низкими значениями уд. межфазной энергии и соотв. энергии связи E, могут реализоваться условия, когда $^1/_2 zE < kT\ln(v_з/v_к)$ и К. термодинамически невозможна. В лиофобных системах, когда потенц. минимум на кривой зависимости энергии E от расстояния между частицами достаточно глубок, концентрация частиц золя $n = 1/v_з$ в равновесии с коагулятом пренебрежимо мала, т е. К. можно считать практически необратимой.

Устойчивость лиофобных золей к К. может быть вызвана наличием энергетич. барьера в нек-рой области расстояний между частицами, препятствующего их дальнейшему сближению и связанного с преобладанием отталкивания частиц над их притяжением, обусловленным *межмолекулярными*

взаимодействиями. Согласно теории Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека (теории ДЛФО), возникновение такого барьера рассматривается как результат электростатич. отталкивания частиц из-за наличия на их пов-сти *двойного электрического слоя.* Отталкивание частиц может иметь и др. причины, напр. оно м. б. обусловлено тем, что граничные (сольватные) слои жидкости имеют структуру, отличную от структуры в объеме дисперсионной среды, или наличием адсорбц. слоев ПАВ (структурно-мех. барьер по Ребиндеру), а также м. б. связано с др. дальнодействующими поверхностными силами (см. *Расклинивающее давление*).

Кинетика броуновской К. лиофобных коллоидных систем подчиняется теории Смолуховского. Время t, за к-рое число независимых кинетич. единиц (отдельных частиц или агрегатов) уменьшается вдвое, определяется выражением:

$$t = 3\eta/4kTn_0\alpha,$$

где η – вязкость среды, n_0 – исходная концентрация частиц, α – т. наз. коэф. замедления К. При безбарьерной («быстрой») К., когда скорость К. равна числу соударений частиц в единицу времени, $\alpha = 1$; при наличии энергетич. барьера $\alpha < 1$ («медленная» К.).

Коагулянты – в-ва, способные вызывать или ускорять К. Введение в систему коагулянтов широко используют для облегчения процессов, связанных с необходимостью отделения в-ва дисперсной фазы от дисперсионной среды (осаждение взвешенных частиц при водоочистке, обогащение минер. сырья, улучшение фильтрац. характеристик осадков и др.). Концентрация $C_к$ коагулянта, при к-рой наступает быстрая К., наз. порогом К.

Наиб. изучена и важна в практич. отношении К. электростатически стабилизир. гидрофобных коллоидов (гидрозолей разл. металлов и неметаллов, латексов и др.), вызываемая коагулянтами – электролитами. Коагулирующее действие электролитов объясняется в теории ДЛФО снижением энергетич. барьера вследствие экранирования поверхностного заряда частиц при высоких концентрациях электролита (концентрационная К.) или вследствие специфич. адсорбции ионов на частицах (нейтрализационная К.). Эффективность коагулирующего действия электролитов возрастает, как правило, с увеличением зарядового числа z_i коагулирующего i-го иона; так, для многих систем соблюдается правило Шульце – Гарди: $C_к \sim 1/z_i^6$.

Широко распространены полимерные коагулянты – разл. растворимые высокомол. соед., в частности *полиэлектролиты*, поликремниевые к-ты. Макромолекулы полимерного ПАВ закрепляются отдельными участками цепи одновременно на двух частицах и таким образом связывают частицы в прочные флокулы, устойчивые к мех. разрушению при перемешивании или фильтрации (полимерная флокуляция). Полимерная флокуляция используется в процессах обогащения руд, при водоочистке, в технологии произ-ва бумаги, получения связнодисперсных материалов и др. Возможны и др. механизмы действия полимерных коагулянтов; напр., не адсорбирующиеся на частицах полиэтиленоксиды вызывают К. дисперсных систем, стабилизированных полимерами, вследствие осмотич. эффектов.

Для термодинамически устойчивых лиофильных золей коагулянтами служат в-ва, к-рые адсорбируются на частицах и увеличивают энергию связи в контактах. Так, для водных дисперсий гидрофильных частиц эффективными коагулянтами являются в-ва, гидрофобизующие пов-сть частиц и обусловливающие *гидрофобное взаимодействие*; в случае дисперсий кремнезема, глин и др. гидрофильных в-в с отрицат. зарядом пов-сти это катионоактивные ПАВ.

Особый случай К. представляет гетерокоагуляция, при к-рой две дисперсные системы взаимно коагулируют друг друга в результате прилипания частиц одной дисперсной фазы к частицам другой. Гетерокоагуляция наступает, напр., при смешении двух агрегативно устойчивых золей с разноименно заряженными пов-стями частиц, между к-рыми в соответствии с теорией ДЛФО ионно-электростатич. силы приводят к притяжению частиц, а не к их отталкиванию.

Гетерокоагуляция – один из возможных механизмов коагулирующего действия солей многовалентных металлов, к-рые гидролизуются с образованием коллоидного гидроксида. Использование дисперсий золы, извести и др. материалов для гетерокоагуляции вместо применения более дорогостоящих коагулянтов (напр., полимерных) часто более эффективно и экономически целесообразно. Гетерокоагуляция наряду с флотацией или экстракцией может применяться для разделения компонентов сложных дисперсных композиций; так, нек-рые микроорганизмы служат в качестве коагулянтов, позволяющих селективно концентрировать благородные металлы в коллоидно-дисперсном состоянии.

Стабилизаторы – в-ва, используемые для предотвращения нежелательной К., к-рая может приводить к расслаиванию реакц. смесей при гетерог. процессах (напр., латексов при полимеризации), пищ., фармацевтич., лакокрасочных и др. композиций, ухудшению условий эксплуатации гидротранспортных суспензий и пульп и т. п. В качестве стабилизаторов применяют добавки разл. ПАВ (ионогенных и неионогенных), к-рыми м. б. как прир. в-ва (напр., желатина), так и синтетические (напр., поливиниловый спирт). Причинами стабилизации м. б. образование на частицах адсорбц. слоев, оказывающих «барьерное» действие, или ослабление адгезии частиц в контакте вследствие вызываемого адсорбцией ПАВ снижения уд. межфазной энергии. В последнем случае возможно проявление не только стабилизирующего, но и пептизирующего действия ПАВ, т. е. облегчение диспергирования коагулята (самопроизвольного или, напр., при перемешивании).

Влияние на дисперсную систему того или иного физ.-хим. фактора (изменения состава среды, pH, т-ры и пр.) является специфичным. Так, одни и те же полимерные ПАВ в зависимости от природы в-ва дисперсной фазы и дисперсионной среды, концентрации и др. условий м. б. коагулянтами или стабилизаторами.

Лит Зонтаг Г., Штренге К., Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, пер. с нем., Л., 1973; Коагуляционные контакты в дисперсных системах, М., 1982, Дерягин Б. В., Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок, М., 1986, Запольский А. К., Баран А. А., Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды, Л., 1987

В. В. Ямпольский

КОАЛЕСЦЕ́НЦИЯ (от лат. coalesco – срастаюсь, соединяюсь), слияние капель жидкости внутри другой жидкости (или газа) или пузырьков газа внутри жидкости. В результате К. происходит уменьшение степени дисперсности эмульсий, пен и аэрозолей вплоть до их расслоения на две фазы (жидкость – жидкость или жидкость – газ). К. происходит в результате флуктуац. прорыва пленок подвижной среды, разделяющих жидкие или газообразные частицы (см. *Тонкие пленки*), что является причиной широкого (в пределах неск. порядков) разброса в значениях времени жизни пленок, характеризующего устойчивость частиц к К. Последняя определяется т-рой и вязкостью среды, межфазным натяжением, размером частиц, площадью пленок и др. факторами. Особенно сильно влияет на устойчивость к К. наличие на межфазной пов-сти адсорбц. слоев ПАВ (стабилизаторов).

К. лежит в основе деэмульгирования сырых нефтей, произ-ва пищ. продуктов, в частности рафинирования растит. масел в маслоделии, пеногашения, пленкообразования (при нанесении лакокрасочных покрытий), микрокапсулирования и др. К. капель воды – одна из причин выпадения атм. осадков (дождя, росы) из облаков и тумана. К. лизосом и эндосом является важным элементом жизнедеятельности клеток живых организмов.

КОАЦЕРВА́ЦИЯ (от лат. coacervatio собирание в кучу, накопление), выделение в р-ре капель, обогащенных растворенным в-вом. Последующее слияние этих капель может привести к разделению однородной жидкости на два слоя с четкой границей раздела между ними. Обогащенную растворенным в-вом фазу обычно наз. коацерватом (при полном расслоении коацерватным слоем), фазу с малой концентрацией растворенного в-ва, находящуюся в равновесии с коацерватом, равновесной жидкостью. К. наблю-

дается в р-рах низкомол соед (водные или орг р-ры фенола, липидов, нек-рых углеводов солей Со, силиката Na, гексациклофосфата и хлорида Са и др), однако наиб типична и хорошо изучена К р ров высокомол соединений

К обусловлена изменением взаимной р-римости компонентов р-ра от неограниченной (полное смешение) до ограниченной (частичное смешение) и может происходить при изменении т-ры или состава р-ра Коацерватные системы образуются при добавлении к-л низкомол соед к р-ру полимера (напр, изопропилового спирта или сульфата Na к водному р-ру желатины) это-т наз простая К Сложная К происходит при взаимод двух р-ров полиэлектролитов, содержащих противоположно заряженные макроионы, напр водных р-ров желатины и гуммиарабика при pH 1,2–4,8 или белков с разными изоэлектрич точками (т наз двухкомплексная К), а также р-ров, содержащих два макроиона и один микроион (трехкомплексная К)

В термодинамич аспекте К аналогична расслоению р-ров в критич точках смешения (выделению новой фазы), для нее справедливо *фаз правило*, на диаграмме состояния область К представляет собой равновесие двух изотропных фаз Параметры К (т-ра, pH, нижний концентрац предел и др) м б рассчитаны на основе модели, объясняющей несмешивание р-ров полимеров, хотя полностью переносить соответствующие закономерности на К нельзя В принципе К обратима однако возможно разрушение коацерватной системы после неск циклов образования и р-рения коацервата Так в случае альбуминовых коацерватов после 3–4 циклов белок денатурирует и образует осадок

Капли разл коацерватов обладают разной устойчивостью для них характерна высокая вязкость, способность менять свою форму при физ воздействиях На физ-хим св-ва коацерватов влияют в-ва, добавляемые в систему после образования коацервата Так, неэлектролиты уплотняют или разжижают коацерваты На св-ва нек-рых липидных коацерватов особенно сильно влияет холестерин, молекулы к-рого располагаются между углеводородными радикалами фосфолипидов и жирных к-т Коацерватный слой способен накапливать проникающие в него в-ва (напр, красители)

К может сопровождаться образованием нуклеопротеидов, липопротеинов и т п комплексов и потому представляет значит интерес для биохимиков Возможность образования высококонцентрир фаз в виде коацерватных капель в системе с достаточно низкой общей концентрацией растворенного в-ва могла, в соответствии с теорией А И Опарина, играть важную роль в предбиол эволюции и возникновении жизни на Земле К применяется для фракционирования и концентрирования р-ров прир и синтетич полимеров, при микрокапсулировании разработке новых пищ продуктов

Подробное изучение К проведено в 30-х гг 20 в Б де Йонгом с сотрудниками

Лит Евреинова Т Н Концентрирование веществ и действие ферментов в коацерватах М 1966 Серебровская К Б Коацерваты и протоплазма М 1971

В П Торчилин

КОБАЛЬТ (от нем Kobold домовой, гном, лат Cobaltum) Co, хим элемент VIII гр периодич системы ат н 27 ат м 58,9332 Прир К состоит из двух изотопов – ^{59}Co (99,83%) и ^{57}Co (0,17%) Конфигурация внеш электронных оболочек $3s^2\,3p^6\,3d^7\,4s$ степень окисления +2 и +3, редко +1, +4 и +5, энергии ионизации при последоват переходе от Co^0 к Co^{3+} соотв 7,866 17 057 и 33,50 эВ, сродство к электрону 0,94 эВ, электроотрицательность по Полингу 1,9, ат радиус 0,125 нм, ионный радиус (координац число 6) 0 079 нм для Co^{2+}, 0,069 нм для Co^{3+} и 0 067 для Co^{4+}

Содержание К в земной коре $4\cdot10^{-3}$% по массе в воде океанов – 0,005 мг/л Известно более 30 минералов К важнейшие каролит $CuCo_2S_4$, линнеит Co_3S_4, кобальтин CoAsS, скуттерудит $CoAs_3$, шмальтин $CoAs_2$, асболан $Co_3O_4\,mMnO_2\,nH_2O$, эритрин $Co_3(AsO_4)_2\,8H_2O$, сферокобальтит $CoCO_3$ К спутник Ni Fe Cu, Mn Добывают его из медно-кобальтовых, окисленных никелевых, сульфидных медно-никелевых, пиритных, мышьяковисто-кобальтовых руд и т д Перспективный источник К марганцевые конкреции на дне океанов Запасы К в рудах в развитых капиталистических и развивающихся странах ок 3 млн т (1984), в т ч в Заире 1360, Новой Каледонии 227, Замбии 300, Индонезии 181, США 46, Австралии 60 тыс т

Свойства К – серебристо-белый, слегка желтоватый металл с розоватым или синеватым отливом При комнатной т-ре устойчива α-модификация с гексагон решеткой, $a = 0{,}2505$ нм, $c = 0{,}4089$ нм, $z = 2$, пространств группа $P6_3/mmc$, при 427 °С α-Co переходит в β-Co с кубич гранецентрир решеткой, $a = 0{,}3544$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$, ΔH^0 перехода 0,45 кДж/моль Т пл 1494 °С, т кип 2960 °С, плотн 8,90 г/см^3, C_p^0 24,8 кДж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 16,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 375 кДж/моль, S^0_{298} 30,1 Дж/(моль К), ур-ния температурной зависимости давления пара для твердого К $\lg p(\text{гПа}) = 12{,}68 - 24126/T - 0{,}1141\lg T + 0{,}874\cdot10^{-3}\,T$ (298–1767 К), для жидкого К $\lg p(\text{гПа}) = 11{,}547 - 20695/T - 0{,}608\lg T$ (1767–3230 К), температурный коэф линейного расширения $13{,}6\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (303–673 К), теплопроводность 69,5 Вт/(м К), ρ $6{,}5\cdot10^{-9}$ Ом м, температурный коэф ρ $6{,}5\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$ (273–473 К), ферромагнетик, точка Кюри 1121 °С Модуль нормальной упругости 270 ГПа, $\sigma_{раст}$ 130 МПа, относит удлинение 2 5%, твердость по Бринеллю для отожженного образца 470–1230 МПа

Стандартный электродный потенциал К –0,29 В Компактный К устойчив на воздухе, выше 300 °С покрывается оксидной пленкой, тонкодисперсный – пирофорен К не взаимод с водой, р-рами щелочей, карбоновых к-т, медленно реагируют с разб минер к-тами В конц HNO_3 К пассивируется Металлич К заметно поглощает H_2, не образуя соединений Гидриды CoH_2 (устойчив до 45 °С) и CoH (устойчив до 150 °С) получены косвенным путем К медленно растворяет N_2, давая твердый р-р (до 0,6% по массе азота при 600 °С) При действии NH_3 образует нитриды – Co_3N при 250–300 °С и Co_2N при 380–500 °С Расплав К реагирует с С, давая карбид Co_3C, к-рый при кристаллизации разлагается Карбид Co_2C получают действием на металл CO или CH_4 при 225 °С, он разлагается в вакууме при 300 °С При сплавлении с кремнием К образует силициды Co_2Si, CoSi и $CoSi_2$ с т пл соотв 1332, 1465 и 1327 °С, с бором – бориды Co_3B, Co_2B и CoB с т пл соотв 1180, 1280 и 1460 °С и, возможно, CoB_2 При действии паров Р или PH_3 образуется фосфид Co_2P с т пл 1386 °С, а также CoP и CoP_3

При сплавлении К с S получают моносульфид β-CoS – серебристо-белые кристаллы с металлическом решетка гексагональная ($a = 0{,}3385$ нм, $c = 0{,}5213$ нм, $z = 2$, пространств группа $P6_3/mmc$), плотн 5,45 г/см^3, т пл 1180 °С, т воспл ок 680 °С (при величине зерна 0,1–0,2 мм), раств в HNO_3, в присут H_2O_2 – также в соляной к-те В природе β-CoS – минерал джепурит Известна также неустойчивая ромбоэдрич γ-модификация CoS При действии H_2S или $(NH_4)_2S$ на нейтральные р-ры солей К выпадает черный осадок аморфного α-CoS, к-рый хорошо раств в разб минер к-тах при непродолжительном хранении кристаллизуется в β-CoS При диссоциации CoS в атмосфере H_2S образуется Co_9S_8 с кубич кристаллич решеткой, т пл 835 °С (инконгруэнтно), плотн 5,24 г/см^3 Известны высшие сульфиды Co_3S_4 – серебристо-белые с розоватым оттенком кристаллы со структурой типа шпинели ($a = 0{,}941$ нм), плотн 4,86 г/см^3 (минерал линнеит), CoS_2 – розовато серые кристаллы со структурой типа пирита ($a = 0{,}564$ нм) плотн 4,73 г/см^3 (минерал каттиерит) Co_2S_3 – кристаллы с кубич решеткой

При сплавлении К с Se образуются селениды CoSe с т пл 1055 °С (минерал фребольдит) и $CoSe_2$, плавящийся инконгруэнтно при 960 °С (минерал трогталит) При сплавлении с Te получают теллуриды Co_3Te_4 с т пл 1010 °С и $CoTe_2$, плавящийся инконгруэнтно при 749 °С К сплавляется также с As и Sb Известны след арсениды К CoAs с т пл 1180 °С Co_5As_2 Co_2As и Co_3As_2, плавящиеся инконгруэнтно соотв при 923 958 и 1014 °С, Co_2As_3, $CoAs_2$ и $CoAs_3$

(при нагр. отщепляют As). Арсениды хорошо раств. только в HNO_3 и царской водке. Антимониды К.: CoSb (т. пл. 1202 °С, плотн. 8,82 г/см^3), $CoSb_2$ (плотн. 8,24 г/см^3) и $CoSb_3$ (плотн. 7,62 г/см^3), плавящиеся инконгруэнтно соотв. при 919 и 859 °С. CoSb обладает металлич. проводимостью, $CoSb_2$ и $CoSb_3$ – полупроводники с шириной запрещенной зоны соотв. 0,2 и 0,5 эВ.

Важнейшим соед. К. посвящены отдельные статьи (см., напр., *Кобальта галогениды, Кобальта карбонаты, Кобальта оксиды, Кобальта сульфаты, Кобальторганические соединения*). Ниже приводятся сведения о нек-рых др. соединениях К.

Фосфат $Co_3(PO_4)_2$ – фиолетовые кристаллы с моноклинной решеткой: т. пл. 1160 °С, плотн. 2,584 г/см^3; не раств. в воде, раств. в к-тах, р-рами щелочей разлагается; образует октагидрат красного цвета. Получают взаимод. р-ров $CoSO_4$ и Na_3PO_4 с послед. промывкой и прокаливанием. Пигмент для масляных художеств. красок («К. темно-фиолетовый») и пластмасс.

Силикат Co_2SiO_4 – фиолетовые кристаллы с ромбич. решеткой (a = 0,599 нм, b = 0,477 нм, c = 1,6027 нм, z = 4, пространств. группа *Pmcn*); т. пл. 1415 °С; плотн. 4,63 г/см^3. Известен метасиликат $CoSiO_3$, устойчивый до 1000 °С. Силикат К. и калия $K_2CoSi_3O_8$ – основа синего стекла (смальты)

Алюминат $CoAl_2O_4$ синие кристаллы со структурой типа шпинели (a = 0,809 нм, z = 8, пространств. группа *Fd3m*); т. пл. 1960 °С; плотн. 4,44 г/см^3; не раств. в воде и р-рах щелочей, разлагается горячей соляной или конц. серной к-тами. Получают совместным осаждением гидроксидов Co и Al с послед. прокаливанием или спеканием смеси разлагающихся солей Co и Al. Пигмент (синь Тенара) для художеств. красок, пластмасс, стекла, керамики.

Известно большое число комплексных соед. К., напр. аммины. Молекулы NH_3 в амминах могут замещаться молекулами NH_2OH, орг. аминов (этилендиамин, пропилендиамин, пиридин и др.). Аммины Co(II), содержащие катионы $[Co(NH_3)_{6-n}(H_2O)_n]^{2+}$, – красные или розовые кристаллы; при нагр. разлагаются; водой гидролизуются; их р-ры устойчивы только в присут. NH_3; легко окисляются, в т. ч. O_2 воздуха; к-тами разлагаются. Получают их действием избытка NH_3 на р-ры солей или кристаллич. соли кобальта(II).

Аммины Co(III) гораздо устойчивее. Их получают действием NH_3 на р-ры солей К. в присут. окислителей. Наиб. характерны гексаммины с катионом $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ – желтые или коричневые кристаллы (лутеосоли); аквапентаммины с катионом $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ – красные или розовые кристаллы (розеосоли); ацидопентаммины с катионом $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (X^- – однозарядный анион) – коричневые или малиновые кристаллы (пурпureосоли); диацидотетраммины с катионом $[Co(NH_3)_4X_2]^+$ – сине-фиолетовые *цис*-формы (вилеосоли) и зеленые *транс*-формы (празеосоли). Известны также полиядерные аммины К. – промежут. продукты при окислении р-ров комплексов Co(II). Аммины Co(III) разлагаются при нагр., многие раств в воде, устойчивы к к-там, в водных и щелочных р-рах разлагаются при нагревании. Аммины К. – промежут продукты при переработке кобальтовых и никелевых руд, при получении К. высокой чистоты (без примеси Ni), катализаторы в орг. синтезе; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ – реагент для отделения In от Sn

Образование малорастворимых гексанитрокобальтатов(III) аммония и др. используют в аналит. химии для отделения К. от Ni и его обнаружения, а также для осаждения K^+ и нек-рых др катионов Гексанитрокобальтат(III) калия $K_3[Co(NO_2)_6]$ (соль Фишера) – желтые кристаллы с кубич. решеткой (a = 1,046 нм, z = 4, пространств. группа *Fm3*); плотн. 2,64 г/см^3: плохо раств. в воде (0,02% по массе) и этаноле ($2,5 \cdot 10^{-3}$%) Разлагается при кипячении с водой, а также выше 200 С. Получают действием KNO_2 и CH_3COOH на р-ры солей К. Пигмент для художеств. красок и для росписи на стекле и фарфоре.

Гексацианокобальтаты, к-рые получают взаимод., напр, KCN с р-ром солей К. с послед. окислением, отличаются большой устойчивостью. $K_3[Co(CN)_6]$ – реактив для обнаружения Bi, Hg и др. металлов.

Комплексные тиоцианаты, содержащие интенсивно синие ионы $[Co(CNS)_4]^{2-}$, используют для обнаружения и фотометрич. определения К.

Получение. Кобальтсодержащие руды (или концентраты) подвергают гидрометаллургич. переработке с использованием H_2SO_4 или р-ров NH_3 либо сначала перерабатывают пирометаллургически. В последнем случае в качестве промежут. продукта получают сульфидный или металлич. сплав, обогащенный К., к-рый далее переводят в р-р гидрометаллургич. способами, напр. выщелачиванием H_2SO_4, анодным разложением. От сопутствующих элементов К. отделяют путем фракционного окисления и гидролитич. осаждения (удаление Fe, Mn, As, частично Cu), цементации (удаление Cu и Ag), а также экстракцией. Для разделения К. и Ni первый обычно осаждают действием NaClO либо Cl_2 или др. окислителей в щелочной среде.

Металлич. К. получают: восстановит. плавкой Co_3O_4, образующегося при прокаливании $Co(OH)_3$; электролизом р-ров $CoSO_4$ или $CoCl_2$; восстановлением водородом под давлением из аммиачных р-ров. Рафинирование К. проводят электролизом р-ра $CoSO_4$ в присут. H_3BO_3. К. высокой чистоты получают экстракц. очисткой с использованием кобальтовых солей жирных к-т (кобальтового мыла). С помощью этих солей извлекают из кобальтовых сульфатных р-ров примеси Fe, Cu, Zn, Ni и др.

Определение. Качественно К. чаще всего обнаруживают, используя р-ции образования желтых кристаллов $K_3[Co(NO_2)_6]$, синих тиоцианатных комплексов $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ и $Co[Hg(CNS)_4]$, желтого осадка с рубеановодородной к-той $H_2NC(S)C(S)NH_2$ или красного осадка с α-нитрозо-β-нафтолом или их производными. Количественно К. определяют гравиметрически – осаждением с α-нитрозо-β-нафтолом с послед. прокаливанием до Co_3O_4, осаждением $Co[Hg(CNS)_4]$, антранилата $Co(C_7H_6O_2N_2)_2$, тиоцианата пиридинового комплекса $[Co(C_5H_5N)_4](CNS)_2$, выделением металлич. К. электролизом. Из титриметрич. методов чаще других используют потенциометрич. титрование р-ром $K_3[Fe(CN)_6]$ в аммиачной среде или комплексонометрич титрование в присут. металлохромных индикаторов (мурексида и др). Фотометрич методы основаны на образовании окрашенных соед. с нитрозонафтолами и их производными либо с орг. аминами и аминокислотами, а также с тиоцианатами Малые кол-ва К. определяют кинетически, напр. р-цией ализарина с перборатом К.

Применение. В основном (на ~ 65%) К. используют как компонент сплавов (см. *Кобальта сплавы*). Соед. К. катализаторы (~ 10%), пигменты (~ 10%), компоненты стекол и керамики, микроудобрения, подкормка для животных. К. входит в состав витамина B_{12}. Радиоактивный изотоп ^{60}Co ($T_{1/2}$ 5,27 года) – источник γ-излучения. Произ-во К. в развитых капиталистических и развивающихся странах в виде концентрата 19840 т/год (1984). Крупнейшие производители – Заир, Замбия, Австралия, Япония, Канада, Финляндия.

Пыль К. токсична, ПДК 0,5 мг/м^3, в сточных водах ПДК 1 мг/л, в питьевой воде – 0,01 мг/л.

Металлич. К. впервые получил Г. Брандт в 1735.

Лит Пятницкий И В, Аналитическая химия кобальта, М, 1965, Смирнов В И, Худяков И Ф, Деев В И, Извлечение кобальта из медных и никелевых руд и концентратов М, 1970, Перельман Ф М, Зворыкин А Я, Кобальт и никель, М, 1975, Большаков К А, Химия и технология кобальта, М, 1981, Борбат В Ф, Волков В.И, Казанский Л А, Производство кобальта из сульфидных руд, М, 1983 *П И Федоров*

КОБАЛЬТА АЦЕТАТ $Co(OCOCH_3)_2$. Используется в виде тетрагидрата – красные кристаллы с моноклинной решеткой (a = 0,477 нм, b = 1,185 нм, c = 0,842 нм, β = 94,5°, z = 2, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 1,72 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ – 988,2 кДж/моль. Гигроскопичен. Хорошо раств в воде (33,7% по массе при 25 °С), плохо в этаноле (0,29% при 25 °С), раств. в уксусной к-те, изобутиловом и амиловом спиртах, амилацетате. Обезвоживается при 140 °С с частич-

ным разложением. Безводный ацетат (светло-розовое в-во) м. б. получен действием уксусного ангидрида на $Co(NO_3)_2$.

Получают К. а. взаимод. уксусной к-ты с $CoCO_3$ или $Co(OH)_2$. Используют его как вспомогат. сиккатив, для получения катализаторов оксосинтеза

Известен также ацетат $Co(OCOCH_3)_3$ – светло-зеленые кристаллы. Получают электролизом р-ра ацетата Co(II) в уксусной к-те. Быстро гидролизуется водой. При ~ 100 °С разлагается. *П И Федоров*

КОБАЛЬТА ГАЛОГЕНИ́ДЫ Св-ва К. г. приведены в таблице. Кобальта дифторид CoF_2 – розовые кристаллы с тетрагон. решеткой ($a = 0{,}4695^1$ нм, $c = 0{,}3179$ нм, $z = 2$, пространств группа $P4/mnm$); $\Delta H^0_{пл}$ 44,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 201 кДж/моль (2012 К); $\Delta G^0_{обр}$ – 620,7 кДж/моль; S^0_{298} 81,96 Дж/(моль·К) Раств в воде (14,5 г/л при 25 °С). Образует ди- и тетрагидраты, из р-ров HF осаждается в виде $CoF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$ Получают взаимод. CoO или $CoCO_3$ с газообразным HF при нагр. термич. разложением NH_4CoF_3, осаждением из водных р-ров солей Co^{2+} при действии фтористоводородной к-ты с послед. дегидратацией. Дифторид-промежут продукт при синтезе CoF_3, комплексных фторидов Co(III) и Co(IV). Его применяют в произ-ве катодов в хим источниках тока, как компонент лазерных материалов, катализатор в произ-ве фторуглеводородов

Кобальта трифторид CoF_3 – коричневые, светло-коричневые или зеленовато-коричневые кристаллы с ромбоэдрич решеткой ($a = 0{,}5279$ нм, $\alpha = 56{,}97°$, $z = 2$, пространств группа $R\bar{3}c$). Возгоняется без разложения. Гидролизуется водой и ее парами, не раств. в этаноле, эфире, бензоле и др. орг р-рителях. Электролитич. окислением суспензии CoF_2 в 40%-ном р-ре HF получен голубой $CoF_3 \cdot 3{,}5\ H_2O$. При 300–400 °С при взаимод. CoF_3 с орг. в-вами замещаются атомы H и Cl на F; CoF_3 фторирует ненасыщ. соединения. Получают взаимод. Co или CoF_2 с F_2 или ClF_3 при 200–300 °С. CoF_3 – реагент и катализатор при синтезе фторуглеводородов.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ КОБАЛЬТА

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С	Плотн., г/см³	C^0_p Дж/(моль·К)	$\Delta H^0_{обр}$ кДж/моль
CoF_2	1130	1740	4,46	68,78	–665,7
CoF_3	—	–	3,89	—	–783,2
$CoCl_2$	740	~ 1050	3,356	78,49	–310
$CoBr_2$	678	—	4,909	79,66	–216
CoI_2	516	760	5,68	—	–85,8

Кобальта дихлорид $CoCl_2$ – голубые гигроскопичные кристаллы. Существует в двух полиморфных модификациях, т-ра перехода 680 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 38 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 14,5 кДж/моль; $\Delta G^0_{обр}$ –267 кДж/моль; S^0_{298} 109,6 Дж/(моль·К). Раств. в воде (51,3 г в 100 г при 20 °С), давая р-ры розового цвета. Образует сине-фиолетовый моногидрат (устойчив на воздухе до 110 °С, т. пл. 335 °С, с разл.), фиолетовый дигидрат (устойчив до 90 °С, т. пл. 206 °С, с разл.), темно-красный тетрагидрат и красно-коричневый гексагидрат (т. пл. 51,2 °С, с разл.) Раств в метаноле и этаноле с образованием синих р-ров. Получают взаимод. Co с Cl_2, взаимод. Co, CoO, $Co(OH)_2$ или солей Co^{2+} с соляной к-той с послед. дегидратацией в вакууме при 150 °С или обработкой $SOCl_2$. Дихлорид и его гидраты – протравы при крашении тканей, микродобавки в корм скоту, компоненты р-ров для нанесения покрытий Co на металлы, дихлорид используют также для получения катализаторов, в индикаторах влажности.

Кобальта дибромид $CoBr_2$ – зеленые гигроскопичные кристаллы. Существует в двух полиморфных модификациях, т-ра перехода 375 °С. ΔH^0 перехода 1,67 кДж/моль; $\Delta H^0_{исп}$ 205 кДж/моль (951 К) Раств. в воде (199,1 г в 100 г при 60 °С), этаноле, эфире и др полярных р-рителях. Образует моногидрат (на воздухе устойчив до 130 °С, т. пл. 238 °С, с разл.), дигидрат (устойчив до 100 °С, т. пл. 160 °С, с разл.), пурпурный тетрагидрат (т. пл 62,0 °С, с разл.) и красно-фиолетовый гексагидрат (т. пл. 43,6 °С, с разл.). Получают взаимод. Co с Br_2 при нагревании. Применяют дибромид для получения катализаторов, в индикаторах влажности.

Кобальта диодид CoI_2 – коричнево-красные гигроскопичные кристаллы с гексагон. решеткой. Известна также желтая модификация, получаемая при перегонке в вакууме. Раств. в воде (237,7 г в 100 г при 0 °С). Образует гидраты с 9, 6, 4 и 2 молекулами воды. Получают взаимод. Co с HI при 400–500 °С. Применяют в индикаторах влажности.

В р-ре получены также $CoCl_3$, $CoBr_3$, CoI_3, в виде комплексных соед. – фториды и хлориды Co(III) и Co(IV).

Лит Nicholls D, The chemistry of iron, cobalt and nickel, Oxf, 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v 24) *Э Г Раков.*

КОБАЛЬТА ГИДРОКСИ́ДЫ, см. *Кобальта оксиды.*

КОБАЛЬТА КАРБОНА́ТЫ. Карбонат кобальта(II) $CoCO_3$ – красные или розовые кристаллы с ромбоэдрич. решеткой (для гексагон. установки: $a = 0{,}4675$ нм, $c = 1{,}5135$ нм, $z = 6$; пространств. группа $R\bar{3}c$); плотн. 4,13 г/см³; C^0_p 79,9 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 730,5 кДж/моль; S^0_{298} 87,9 Дж/(моль·К). Разлагается выше 350 °С. Практически не раств. в воде ($2{,}7 \cdot 10^{-3}$% по массе) и орг. р-рителях. Легко реагирует с к-тами с образованием солей Co(II). В природе $CoCO_3$ – минерал сферокобальтит. Получают $CoCO_3$ действием $NaHCO_3$ на р-р $CoSO_4$ под давлением CO_2, анодным р-рением Co в р-ре $NaHCO_3$, разложением р-ров аммиачно-карбонатных комплексов Co при пропускании CO_2. Используют его для получения др. соед. Co, кобальтовых ферритов и катализаторов. Известны гекса- и тригидрат карбоната Co(II).

При действии Na_2CO_3 на р-ры солей Co(II) образуются в зависимости от условий разл. гидроксокарбонаты: $Co_2CO_3(OH)_2 \cdot xH_2O$, $Co_3(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 5H_2O$ или $Co_5(CO_3)_2(OH)_6 \cdot H_2O$, представляющие собой скрытокристаллич. красно-фиолетовые в-ва. Они не раств. в воде и орг. р-рителях; кипящей водой разлагаются; легко взаимод. с к-тами. При нагр. обезвоживаются и выше ~ 250 °С разлагаются на $CoCO_3$ и CoO.

В техн. литературе под К. к. часто подразумевают гидроксокарбонаты – промежут. продукты при получении оксида и солей Co, пигментов и катализаторов; их используют также как компоненты шихты для цветной керамики, термочувствит. красок; микродобавки в корм скоту.

Карбонат кобальта(III) $Co_2(CO_3)_3$ – твердое оливково-зеленое нестойкое в-во. М. б. получен окислением $CoCO_3$ или действием р-ра $(NH_4)_2CO_3$ на CoF_3. *П И Федоров*

КОБАЛЬТА КАРБОНИ́ЛЫ. Октакарбонилдикобальт $Co_2(CO)_8$ – оранжевые кристаллы; т. пл. 51 °С (с разл.). В кристаллах его молекула состоит из двух фрагментов $Co(CO)_3$, соединенных связью Co—Co и двумя мостиковыми группами CO. В р-рах эта форма находится в равновесии с другой формой – $(CO)_4Co—Co(CO)_4$, не содержащей мостиковых групп CO. Раств. в орг. р-рителях. Окисляется O_2 воздуха, а также галогенами, H_2SO_4, HNO_3 до соед. Co(II) и CO. Восстанавливается щелочными металлами до $[Co(CO)_4]^-$ и $[Co_3(CO)_{10}]^-$, водородом – до $[CoH(CO)_4]$. О хим. св-вах см. также *Карбонилы металлов.*

Получают $Co_2(CO)_8$ взаимод. смеси H_2 и CO с гидроксокарбонатом Co или CO с $Co(OCOCH_3)_2$ в гексане при 150–180 °С и повыш. давлении, а также р-цией металлич. Co с CO. Применяют $Co_2(CO)_8$ для получения компактного и порошкообразного Co высокой чистоты, для нанесения покрытий Co на металлы, пластмассы, керамику, как катализатор в орг. синтезе, напр. при гидроформилировании и карбонилировании олефинов, карбоксилировании углеводородов. Токсичен, ПДК 0,01 мг/м³.

Додекакарбонилтетракобальт $Co_4(CO)_{12}$ – черные кристаллы; т. пл. 60 °С (с разл.), т. возг. 90 °С/1 мм рт. ст. (с разл.). Плохо раств. в орг. р-рителях. Медленно окисляется на воздухе. Получают при нагр. $Co_2(CO)_8$ при 50 °С в инертной атмосфере.

Гексадекакарбонилгексакобальт $Co_6(CO)_{16}$ – черные кристаллы. Раств. в углеводородах. Получают окислением $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$ или $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$, образую-

щихся при восстановлении $Co_4(CO)_{12}$ щелочными металлами в ТГФ.

Лит Фальбе Ю, Синтез иа осиове окиси углерода, пер с нем, Л, 1971; Леонова Е В, Сюндюкова В Х, в кн. Методы элементоорганической химии Кобальт, никель и платиновые металлы, под общ ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1978, с 7–127 См также лит при ст *Карбонилы металлов* *Л В Рыбин*

КО́БАЛЬТА НИТРА́ТЫ. Нитрат кобальта(III) $Co(NO_3)_3$ – кристаллы с триклинной решеткой ($a = 0,567$ нм, $b = 0,744$ нм, $c = 0,833$ нм, $\alpha = 103,7°$, $\beta = 102,1°$, $\gamma = 106,7°$, $z = 2$, пространств. группа $P\bar{1}$); при 40 °С сублимируется в вакууме (~ 1,3 Па). Взаимод. с водой с выделением O_2. Раств. в CCl_4 и гексане. Сильный окислитель. Бурно реагирует с эфирами, кетонами, нитрилами. Образует комплексы вида $R[Co(NO_3)_4]$, где R – орг. радикал, щелочной металл или NH_4^+.

Нитрат кобальта(II) $Co(NO_3)_2$ – розовые кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0,741$ нм); $\Delta H^0_{обр}$ – 421,5 кДж/моль. При 200–300 °С разлагается до Co_3O_4. Р-римость (г в 100 г): 83,94 (0 °С), 102,43 (25 °С) и 184,82 (70 °С). Раств. также в ацетонитриле, ДМСО, этилацетате. Образует комплексы вида $R_2[Co(NO_3)_4]$, где R – орг. радикал, щелочной металл. Из водных р-ров в зависимости от концентрации и т-ры кристаллизуются ди-, тетра- и гексагидраты, при дегидратации к-рых можно получить соотв. гидраты с 1, 3 и 5 молекулами H_2O. При дальнейшем нагревании последних безводный К. н. не образуется, а идет разложение с выделением HNO_3 и образованием вначале гидроксосолей, а затем оксида Со. Гексагидрат – розовые кристаллы; выше 20 °С устойчива α-форма с моноклинной решеткой ($a = 0,142$ нм, $b = 0,614$ нм, $c = 1,266$ нм, $\beta = 112,79°$, $z = 4$, пространств. группа $I2/b$); т. пл. 55 °С; плотн. 1,89 г/см^3; C^0_p 412,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 41,0 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ –2208,6 кДж/моль; S^0_{298} 473,9 Дж/(моль·К). Хорошо раств. в воде, ацетоне, спирте и др. р-рителях. Для тетрагидрата т. пл. 83,5 °С, C^0_p 326 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ –1629,2 кДж/моль; для дигидрата $\Delta H^0_{обр}$ –1020,8 кДж/моль.

Получают $Co(No_3)_3$ взаимод. CoF_3 с N_2O_5, $Co(NO_3)_2$ – р-цией металлич. Со или $CoCl_2$ со смесью N_2O_4 с этилацетатом, а его гидраты – взаимод. $Co(OH)_2$ или оксидов Со с разб. HNO_3. Нитрат Со(II) и его гидраты применяют для получения оксидных катализаторов, синтеза др. солей Со, в т. ч. $Na_4[Co(NO_3)_6]$ – реактива на калий. *П М. Чукуров*

КО́БАЛЬТА ОКСИ́ДЫ. Монооксид CoO – серые, коричневые или оливково-зеленые кристаллы с кубич. решеткой (α-форма; $a = 0,4258$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); плотн. 6,47 г/см^3. При 985 °С превращ. в β-модификацию, аналогичную по структуре α-форме, но меньшей плотности. Т-ра Нееля 290 К; при этой т-ре наблюдается переход в тетрагон. модификацию (при –180 °С $a = 0,42552$ нм, $c = 0,42058$ нм); ΔH^0 перехода 0,30 кДж/моль. Т. пл. 1810 °С; C^0_p 55,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 239 кДж/моль; S^0_{298} 52,7 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления диссоциации $\lg p(гПа) = 11,15-25200/T$ (1000–1500 К). Полупроводник *p*-типа; ширина запрещенной зоны 0,65 эВ.

Практически не раств в воде ($3,1 \cdot 10^{-4}$% по массе) и орг. р-рителях. Раств. в расплавах щелочей, при доступе воздуха – в р-ре NH_3. При нагр. на воздухе выше 390 °С переходит в Co_3O_4. Легко взаимод. с минер. к-тами. В отличие от NiO не пассивируется при прокаливании. Легко восстанавливается до металла действием H_2 (выше 120 °С) и CO (выше 200 °С). С кислородом образует нестехиометрич. фазы.

Получают CoO термич. разложением $Co(OH)_2$ или гидроксокарбоната Со в инертной атмосфере, восстановлением или термич. разложением Co_3O_4. Используют CoO для получения катализаторов, ферритов, как компонент твердых электролитов, пигмент для керамики, стекла, фарфора.

Оксид кобальта(II, III) Co_3O_4 – серые или черные кристаллы с кубич решеткой типа шпинели ($a = 0,8086$ нм, $z = 8$, пространств. группа $Fd3m$); плотн 6,073 г/см^3, C^0_p 122,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 887 кДж/моль; S^0_{298} 102,9 Дж/(моль·К). Т-ра Нееля 40 К. При нагр. выше 900 °С разлагается до CoO, ур-ние температурной зависимости давления разложения $\lg p(гПа) = 17,37-17\,700/T$ (1033–1143 К).

Не раств. в воде и орг. р-рителях. Почти не взаимод. с минер. к-тами. Раств. в расплавл. щелочах. С кислородом образует нестехиометрич. фазы. Легко восстанавливается H_2 и CO. Получается прокаливанием гидроксидов, гидроксокарбоната или нитрата Со на воздухе при ~ 700 °С. Co_3O_4 – исходное в-во для получения металлич. Со, CoO, катализаторов, компонент шихты для спец. керамики, реагент для орг. анализа.

Сесквиоксид Co_2O_3 – серое, темно-коричневое или черное скрытокристаллич. в-во; содержание O_2 в нем обычно немного меньше стехиометрического. Структура гексагональная ($a = 0,464$ нм, $c = 0,567$ нм, $z = 2$); $\Delta H^0_{обр}$ – 577 кДж/моль. Выше ~ 300 °С разлагается до Co_3O_4. Практически не раств. в воде и орг. р-рителях. С трудом реагирует с к-тами. Получают нагреванием гидроксидов или нитрата Со при ~ 300 °С. Стехиометрич. Co_2O_3, по-видимому, м. б. получен термич. разложением $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Co_2O_3 – катализатор в орг. синтезе, пигмент для эмалей и глазурей, материал катодов для гальванич. элементов с неводными р-рами электролитов. Его используют для получения ферритов, как адсорбент для газовой хроматографии.

Гидроксид кобальта(II) $Co(OH)_2$ – синее (α-форма) или розовое скрытокристаллич., либо фиолетовое кристаллич. (β-форма) в-во. α-Форма [иногда для нее приводят ф-лу $3Co(OH)_2 \cdot 2H_2O$] метастабильна и при старении переходит в β-форму. Структура обеих модификаций гексагональная; для α: $a = 0,309$ нм, $c = \sim 0,8$ нм, для β: $a = 0,3173$ нм, $c = 0,4640$ нм, $z = 1$, пространств. группа $P\bar{3}m1$, плотн. 3,60 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ –540 кДж/моль; S^0_{298} 83 Дж/(моль·К). Практически не раств. в воде ($2 \cdot 10^{-4}$% по массе) и орг. р-рителях. Раств. в р-ре NH_3. Легко реагирует с к-тами, с конц. р-рами щелочей образует гидроксокобальтаты, напр. $Na_4[Co(OH)_6]$. Свежеосажденный $Co(OH)_2$ легко окисляется на воздухе. При нагр. на воздухе при 110 °С превращ. в CoOOH. Без доступа воздуха дегидратируется выше 150 °С (β-форма не отдает воду полностью даже при 300 °С). Получают действием р-ров NaOH или NH_3 на р-ры солей Со. Используется для получения солей Со и катализаторов.

Гидроксид кобальта(III) $Co(OH)_3$ или $CoOOH \times H_2O$ – темно-коричневое скрытокристаллич. в-во; по структуре аналогичен Co_2O_3; плотн. 4,29 г/см^3. Содержание воды обычно немного меньше стехиометрического; может содержать избыток активного кислорода благодаря примеси гидроксида $CoO_2 \cdot nH_2O$, не полученного в чистом состоянии; $\Delta H^0_{обр}$ – 725,5 кДж/моль; S^0_{298} 100 Дж/(моль·К). При ~ 100 °С частично дегидратируется с образованием CoOOH. Разлагается на свету. Практически не раств. в воде ($3 \cdot 10^{-4}$% по массе), не раств. в орг. р-рителях. С трудом реагирует с HNO_3 и H_2SO_4 (с выделением O_2), легче – с соляной к-той (с выделением Cl_2), с HF и с H_2SO_3. С р-рами щелочей не реагирует. Гигроскопичен. Получают $Co(OH)_3$ действием окислителей (Cl_2, NaOCl, H_2O_2) на р-ры солей Со в присут. щелочи. $Co(OH)_3$ – промежут. продукт при получении Co_3O_4 и солей Со(III).

Гидроксооксид кобальта(III) CoOOH – черные кристаллы; известен в двух модификациях – тригональной (ромбоэдрич.) с плотн. 4,72 г/см^3 ($a = 0,2851$ нм, $c = 1,3150$ нм, $z = 3$, пространств. группа $R\bar{3}m$) и ромбической типа диаспора, образующейся при высоких т-рах и давлениях ($a = 0,4353$ нм, $b = 0,9402$ нм, $c = 0,2840$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Pbnm$); $\Delta H^0_{обр}$ – 435 кДж/моль. При 300 °С обезвоживается с потерей части кислорода. Не раств в воде. Реагирует с соляной к-той с выделением Cl_2; с HNO_3 и H_2SO_4 взаимод. с большим трудом. Р-ры щелочей и NH_3 на него не действуют. Получают нагреванием гидроксидов Со при ~ 100 °С на воздухе, действием H_2O_2 на суспензию $Co(OH)_2$ при нагр. в присут. щелочи. Реагент для получения катализаторов, пигментов, промежут. продукт при получении Co_3O_4.

Оксиды кобальта токсичны. ПДК пыли 0,5 мг/м^3.

Лит. см. при ст. *Кобальт.* *П. И. Федоров.*

КОБАЛЬТА СПЛАВЫ, сплавы на основе кобальта. Основные легирующие элементы – Fe, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Al, Ti (см. табл.). Различают: магнитные К. с., сплавы с определенными коэф. линейного расширения, высокопрочные, жаропрочные и др. сплавы.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТА

Содержание элементов, % по массе								
Co	Ni	Cr	Al	Mo	Ti	Cu	V, W, Mn, C и др. элементы	Fe
Магнитомягкие сплавы								
27,0		0,5						72,5
23,0	47,0	1,8–2,2						30,0
49,0							1 (V)	50,0
49,0							2 (V)	49,0
92,0								8,0
Магнитотвердые сплавы								
15,0		8–10	1,5	1,5			1 (C)	71–73
15,0	29,0		9,0					51,0
24,0	15,0		8,0	2,0	2,0	3,0	–	46,0
35,0	14,0		7,0	5,0	5,0	4,0		30,0
41,0	14,0		6,0	8,0	8,0	4,0		19,0
52,0							5–14 (V)	32–43
41,0	24,0					35,0		
Жаропрочные, твердые и др. сплавы								
62,0	3,0	27,0		5,0			0,25 (C)	2,0
50,0	13,0	25,0		6,0			8 (W), 0,4 (C)	
40,0	16,0	20,0		7,0			0,15 (C)	11–12

Магнитные К. с. подразделяют на магнитомягкие и магнитотвердые сплавы. Среди первых наиб. распространение получили сплавы Co с Fe и Ni (см. *Магнитные материалы*). Все три элемента являются прир. ферромагнетиками с незаполненной 3*d*-оболочкой и характеризуются высокой взаимной р-римостью. Из магнитомягких сплавов наиб. индукцией магн. насыщения отличаются сплавы Co с Fe, содержащие 49% Co и 1 или 2% V, соотв. пермендюры и супермендюры. Для сплавов с составом, близким к эквиатомному, значение индукции магн. насыщения достигает 2,4 Тл. Кроме того, эти сплавы характеризуются близкой к нулю магн. анизотропией и высокой постоянной магн. проницаемостью в слабых полях. Применяют их для изготовления сердечников и полюсных наконечников в электромагнитах и трансформаторах, роторов и статоров электродвигателей и генераторов, телефонных мембран. Использование этих сплавов вместо динамной и трансформаторной стали позволяет повысить уд. мощность и, тем самым, сократить вес и габариты оборудования.

Сплавы Co с Fe, содержащие 50–65% Co, имеют высокие значения магнитострикции насыщения (относит. изменение линейных размеров при намагничивании до насыщения) – до $1 \cdot 10^{-4}$. Применяют их для создания магнитопроводов в ультразвуковой аппаратуре высоких энергий, датчиков давления и т. д.

К. с., содержащие ок. 92% Co (остальное Fe), имеют точку Кюри 1050 °С, что позволяет создавать на их основе электромагн. аппаратуру, работающую при т-рах до 1000 °С. Кроме того, эти сплавы характеризуются малыми значениями магнитострикции, небольшими уд. потерями на перемагничивание, обладают высокими пластич. св-вами при низких т-рах, что позволяет использовать их в качестве магнитопроводов в криогенных электромагн. устройствах.

Сплавы Fe – Co – Ni, содержащие 23–25% Co и 46–48% Ni, отличаются низкой остаточной индукцией, постоянством магн. проницаемости в слабых магн. полях, стабильностью магн. св-в. Применяют их для изготовления сердечников трансформаторов, катушек постоянной индуктивности.

В пром-сти применяют также магнитомягкие аморфные сплавы, содержащие 81–85% Co. Получают их в виде лент резким охлаждением струи жидкого металла, направляемой с определенной скоростью на пов-сть быстровращающегося цилиндра; затем подвергают термич. или термомагн. обработке. Обладают высокой магн. проницаемостью в слабых полях, высоким электрич. сопротивлением, прочностью и твердостью; применяют для изготовления головок магн. записи, сердечников магн. усилителей и миниатюрных трансформаторов, работающих при повыш. частотах.

К магнитотвердым относят сплавы Fe – Ni – Al – Co, Fe – Co – Mo, Fe – Co – V, содержащие 5–50% Co. Они характеризуются высокой коэрцитивной силой, а также высокой магн. энергией (до $12 \cdot 10^4$ Тл·А/м). Применяют их для изготовления роторов электродвигателей, магн. зеркал, магн. систем с постоянным намагничивающим полем. К. с. с нек-рыми РЗЭ, напр. с $SmCo_5$, $PrCo_5$, $NdCo_5$, обладают большей магн. энергией (до $30 \cdot 10^4$ Тл·А/м), чем др. сплавы; применяют в приборостроении.

Для изготовления постоянных магнитов используют также сплавы типа викаллоя, содержащие 52% Co, 5–14% V или Cr. Изготовляют в виде проволоки, ленты или полосы, из к-рых делают роторы гистерезисных двигателей, магн. стрелки и др.

Широко применяют сплавы Co с Ni и Fe, имеющие заданный коэф. термич. расширения. Напр., сплав на основе Fe, содержащий 29% Ni и 17–18% Co (известен под назв. «ковар»), имеет коэф. термич. расширения $5 \cdot 10^{-6}$, что соответствует коэф. термич. расширения тугоплавкого стекла. Это св-во сплава используется при сваривании или спайке металла со стеклом при создании электровакуумных приборов.

Высокопрочные К. с. содержат обычно 20–40% Co, 20% Ni, 20% Cr, добавки Mo, W и Ti. Они обладают высоким сопротивлением малым пластич. деформациям и релаксац. стойкостью в условиях статич. и циклич. нагружения; применяют их для изготовления разл. упругих элементов, пружин, растяжек, мембран, а также в медицине – скобки для сшивания кровеносных сосудов, протезы в ортопедии, электроды для кратковременной стимуляции сердца. Сплав, содержащий 40% Co, а также Ni, Cr и Mo, обладает высокой коррозионной стойкостью в организме человека; его применяют для изготовления протезов при лечении костных переломов; из К. с. с добавкой Ta изготовляют электроды для длительной и постоянной стимуляции тканей и органов человека.

К. с. с температурной стабильностью модуля упругости (элинвары), содержащие ок. 12% Co, получили широкое применение для изготовления упругих чувствительных элементов точнейшей контрольно-измерит. аппаратуры.

Кобальт входит в состав мн. жаропрочных сплавов (см. *Жаропрочные сплавы*). Типичный представитель – виталлиум, содержащий 62–65% Co, 28% Cr, 3% Ni и 4% Mo. Этот сплав сохраняет высокую прочность и не подвергается газовой коррозии до 800–850 °С; используется в литом состоянии.

К твердым К. с. относят сплавы типа стеллита – 50% Co, 13% Ni, 25% Cr, 6% Mo, 8% W, 0,4% C. Их используют в качестве наплавок для режущих инструментов. Кобальт входит в состав нек-рых марок быстрорежущей и др. инструментальных сталей, а также спеченных (металлокерамич.) твердых сплавов, среди к-рых наиб. распространение получили сплавы на основе WC – Co. Такие твердые сплавы используют для изготовления режущих и горнобуровых инструментов, инструментов для бесстружковой обработки металла, резания чугуна и керамики, наплавки на быстроизнашивающиеся детали машин.

Лит. Гудремон Э., Специальные стали, пер. с нем., т. 2, М., 1960. Прецизионные сплавы. Справочник, под ред. Б. В. Молотилова, 2 изд., М., 1983.

Г. В. Пшеченкова.

КОБАЛЬТА СУЛЬФАТЫ. Сульфат кобальта(II) $CoSO_4$ существует в трех кристаллич. модификациях: α-форма сиренево-розового цвета, решетка ромбич. (a = 0,671 нм, b = 0,845 нм, c = 0,465 нм, z = 4, пространств. группа *Pnma*), плотн. 3,71 г/см^3; β-форма – сиреневого цвета, решетка

ромбическая, т-ра перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 440°C, ΔH^0 перехода 6,7 кДж/моль; моноклинная модификация устойчива при высоких давлениях. Для α-$CoSO_4$: C_p^0 103,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −889 кДж/моль; S^0_{298} 117 Дж/(моль·К). Выше ~700 °С разлагается с выделением SO_2 и O_2.

Раств. в воде (27,2% по массе при 25 °С, 38,2% при 70 °С), метаноле (0,418%), этаноле (0,017%), хорошо раств. в глицерине. Очень гигроскопичен. Из водных р-ров кристаллизуются гидраты с 7, 6, 4, 2 и 1 молекулами воды. Гептагидрат (кобальтовый купорос, минерал биберит) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – красные кристаллы с моноклинной решеткой (a = 1,545 нм, b = 1,308 нм, c = 2,004 нм, β = 104,67°, z = 16, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 1,95 г/см³; C_p^0 390,5 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −2982 кДж/моль; S^0_{298} 406,1 Дж/(моль·К). Известны также две метастабильные модификации гептагидрата – ромбическая и моноклинная. При нагр. до 43 °С гептагидрат превращ. в гексагидрат (минерал мурхаузит) $CoSO_4 \cdot 6H_2O$ – оранжево-красные кристаллы с моноклинной решеткой; плотн. 2,029 г/см³; C_p^0 353,6 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −2677 кДж/моль; S^0_{298} 367,8 Дж/(моль·К). При 71 °С гексагидрат превращ. в моногидрат (решетка моноклинная, плотн. 3,075 г/см³), к-рый полностью обезвоживается при ~250 °С. Гидраты с 4 и 2 молекулами воды метастабильны.

В сернокислых р-рах $CoSO_4$ образует комплексные анионы, в частности $[Co(SO_4)_2]^{2-}$. Известны двойные соли с сульфатами щелочных металлов и аммония $M_2Co(SO_4)_2 \times 6H_2O$ типа шенитов и др. При действии оснований на р-ры $CoSO_4$ образуются разл. гидроксосульфаты, в частности фиолетовый $Co_5(SO_4)_2(OH)_6 \cdot 5H_2O$, голубой $Co_4SO_4(OH)_6 \cdot 4H_2O$.

Получают $CoSO_4$ взаимод. оксида или гидроксида Со с H_2SO_4. Р-ры $CoSO_4$ используют в технологии извлечения Со; $CoSO_4$ – реагент для получения др. соед. Со, компонент электролитов для кобальтирования и пигментов для стекла и керамики, осушитель.

Сульфат кобальта(III) $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – голубовато-зеленые или синие кристаллы; разлагается выше 30 °С, в водном р-ре разлагается уже при 0 °С, в сернокислых р-рах более устойчив. Сильный окислитель. С сульфатами щелочных металлов и аммония образует квасцы. Получают анодным окислением или озонированием р-ра $CoSO_4$ в H_2SO_4. Сернокислые р-ры м. б. использованы в качестве титриметрич. реагента для определения нитритов и др.

П. И. Федоров.

КОБАЛЬТА ХЛОРИ́ДЫ, см. *Кобальта галогениды.*

КОБАЛЬТОВЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в качестве микроэлемента Со. Последний участвует в обмене в-в, способствует фиксации атмосферного азота, ускоряет рост, развитие и повышает продуктивность с.-х. культур. При недостатке в почве усвояемого Со (менее 2,0–2,5 мг/кг) его кол-во в растениях составляет менее 0,07 мг/кг. Недостаточное содержание в них Со ухудшает качество кормов, что приводит к нарушениям кроветворения и серьезным заболеваниям (напр., сухотке, акобальтозу, эндемическим) жвачных животных (суточная потребность в Со у дойных коров – 7–20 мг, у овец – ок. 1 мг).

К. у. используют в виде 0,05–0,1%-ного р-ра сульфата или хлорида Со для некорневых подкормок растений и предпосевной обработки семян. Для внесения в почву перспективны удобрения: нитроаммофоска (17% N, 17% P_2O_5, 17% K_2O, 0,05% Со), двойной суперфосфат (43–46% P_2O_5, 0,1% Со) и др., в к-рые на стадии их приготовления вводят кобальтсодержащие добавки (отработанные катализаторы, шламы, шлаки и т. п.) либо $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ с послед. гранулированием полученных продуктов.

К. у. применяют на дерново-подзолистых и болотных почвах при возделывании бобовых, льна, конопли, сахарной свеклы, ячменя, озимой ржи и др. культур. Дозы внесения К. у. составляют (в пересчете на Со): в почву с макроудобрениями 0,2–1,0 кг/га, для некорневых подкормок 0,1–0,2 кг/га, для предпосевной обработки семян 0,05–0,15 кг/ц.

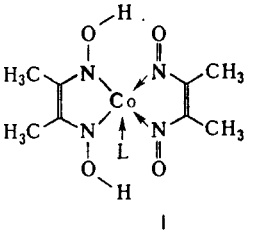
Лит.: Федюшкин Б. Ф., Овчинникова К. Н., Состояние и развитие производства минеральных удобрений с микроэлементами. Обзорная информация, М., 1984. См. также лит. при ст. *Микроудобрения.* *Б. Ф. Федюшкин.*

КОБАЛЬТОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Со—С. В большинстве известных К. с., в т. ч. в наиб. устойчивых, Со находится в степенях окисления +3, +1, реже −1 и имеет соотв. координац. числа 6, 5 и 4. Степеням окисления (0, + 2, + 4), как правило, соответствуют сравнительно лабильные К. с.; они либо парамагнитны, либо представляют собой диамагнитные димеры со связью Со—Со. У К. с., содержащих лиганды сильного поля, напр. циклопентадиенил (Ср), в условиях окисления (восстановления) возможны легкие переходы между соседними состояниями окисления, напр. Со(III) и Со(II), без изменения лигандного окружения атома Со. Исходное в-во для получения мн. К. с. – октакарбонилдикобальт $Co_2(CO)_8$ (см. *Кобальта карбонилы*).

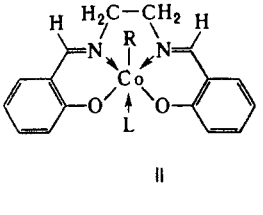
Большинство соед. Со(I) содержат лиганды π-акцепторного типа (CO, RNC, R_3P, Ср и т. п.), напр. лабильные алкил- и ацилтетракарбонилы, являющиеся интермедиатами в *гидроформилировании.* Эти соед. м. б. получены также взаимод. соответствующих орг. галогенопроизводных RHal и RCOHal с $Na[Co(CO)_4]$. Устойчивость σ-органических производных Со(I) возрастает при замещении карбонильного лиганда на фосфиновый или фосфитный, или в случае электроотрицательных σ-связанных орг. групп, напр. перфторалкильных.

Среди соед. Со(II) наиб. важны кобальтоцен $[CoCp_2]$ и комплексы типа $[Co(\sigma\text{-}R)_2L_2]$, где L – фосфин, амин и др. Кобальтоцен получают обычными методами синтеза *циклопентадиенильных комплексов переходных металлов.* Для этого весьма реакционноспособного в-ва особенно характерно легкое окисление с образованием иона кобальтициния $[CoCp_2]^+$. Соед. типа $[Co(\sigma\text{-}R)_2L_2]$ образуются при взаимод. комплексов $[CoHal_2L_2]$ с магний- и литийорг. соединениями. Они, как правило, неустойчивы, и выделить удается лишь те из них, в к-рых R содержат заместители либо электроноакцепторные (напр., C_6F_5), либо пространственно затрудняющие атаку центр. иона (диортозамещенные арилы).

Соед. Со(III) многочисленны и разнообразны. Из них следует отметить весьма устойчивый ион кобальтициния, изоэлектронный с ферроценом, и комплексы с σ-связью Со—С. Последние, как правило, имеют октаэдрич. структуру. Наиб. характерны комплексы, содержащие в экваториальном положении тетрадентатный (или *бис*-бидентатный) лиганд. К ним относятся прир. металлоорг. соединения коферментные формы витамина B_{12}. Др. комплексы этого типа, напр. с хелатирующими дианионами из α-диоксимов (ф-ла I) и шиффовых оснований (II) общей ф-лы $[RCo(chel)L]$, (chel – хелатирующий лиганд), принято рас-



I



II

сматривать как их модели. Наиб. важный метод синтеза таких соед. – р-ция комплексов Со(I) с алкилгалогенидами. Др. методы: присоединение гидридных комплексов Со(III) по кратным углерод-углеродным связям, р-ции комплексов Со(II) с источниками своб. радикалов, взаимод. комплексов Со(II) с литий- и магнийорг. соединениями или устойчивыми карбанионами, напр. $\bar{C}H_2NO_2$, $\bar{C}H_2COCH_3$.

Осн. типы р-ций этих К. с.: 1. Разрыв Со—С-связи а) под действием нуклеофилов, напр. по ур-ниям 1–3, б) гомолиз под действием света или тепла (ур-ние 4; через эту стадию

происходит внедрение нек-рых реагентов, напр. O_2 и SO_2, по связи Co—C), а также бимолекулярные р-ции гомолитич. замещения, в) под действием электрофилов, напр. по ур-нию (5). 2. Одноэлектронное окисление и восстановление с образованием неустойчивых соед. Co(IV) и Co(II) (ур-ния 6 и 7). 3. Обмен лиганда в *транс*-положении к σ-связанной орг. группе (8).

$$[CH_3Co(chel)] + RS^- \rightarrow CH_3SR + [Co^I(chel)]^- \quad (1)$$

$$[(CH_3)_2CHCo(chel)] + RS^- \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + RSH + [Co^I(chel)]^- \quad (2)$$

$$[NCCH_2CH_2Co(chel)] + OH^- \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CHCN + H_2O + [Co^I(chel)]^- \quad (3)$$

$$[RCo(chel)] \rightarrow R^\cdot + [Co^{II}(chel)] \quad (4)$$

$$[RCo(chel)] + Hg^{2+} \rightarrow RHg^+ + [Co^{III}(chel)]^+ \quad (5)$$

$$[RCo^{III}(chel)] \overset{-e}{\rightleftarrows} [RCo^{IV}(chel)]^+ \quad (6)$$

$$[RCo^{III}(chel)] \overset{e}{\rightleftarrows} [RCo^{II}(chel)]^- \quad (7)$$

$$[RCo(chel)L] + L' \rightleftarrows [RCo(chel)L'] + L \quad (8)$$

Известны два типа соед. Co(IV): 1. Неустойчивые октаэдрич. соед. с экваториальными тетрадентатными (или *бис*-бидентатными) лигандами. Эти комплексы, не выделенные в индивидуальном виде, генерируют окислением соответствующих соед. Co(III) (см. ур-ние 6). Для них характерна легкая передача σ-связанной орг. группы на нуклеофилы, напр. пиридин:

$$[RCo^{IV}(chel)]^+ + Py \rightarrow [RPy]^+ + [Co^{II}(chel)]$$

2 Соед. типа $[CoR_4]$, где R – третичный бициклич. углеводородный радикал, напр. 1-норборнил. Они получены р-циями солей Co(II) с соответствующими литийорг. соед. и обладают довольно высокой устойчивостью. При их окислении и восстановлении м. б. получены соответствующие гомолептич. комплексы Co(V) и Co(III) – $[CoR_4]^+$ и $[CoR_4]^-$.

К. с. используют как катализаторы циклотримеризации производных ацетилена и особенно их совместной циклотримеризации с нитрилами. Комплексы Co(III) начинают применять в орг. синтезе как реагенты при радикальном замещении.

Лит Леонова Е В, Сюндюкова В. Х., в кн Методы элементоорганической химии Кобальт, никель, платиновые металлы, под общ. ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М., 1978, Kemmitt R D W, Russell D R, в кн Comprehensive organometallic chemistry, v. 5, ed by G. Wilkinson, Oxf 1982, p. 1 276. *И Я Левитин*

КОБАМИ́ДНЫЕ КОФЕРМЕ́НТЫ, см. *Витамин B_{12}*.

КОВАЛЕ́НТНАЯ СВЯЗЬ (от лат. co- – приставка, означающая совместность, и valens – имеющий силу), тип *химической связи*, характеризуемый увеличением электронной плотности в области между химически связанными атомами в молекуле по сравнению с распределением электронной плотности в своб. атомах. Уменьшение энергии системы при образовании К. с. не может быть описано электростатич. моделью и требует учета квантовых св-в молекулы, напр. симметрии многоэлектронной волновой ф-ции относительно перестановок индексов электронов.

В рамках классич. теории хим. строения К. с. объясняется как образование электронных пар, общих для связываемых атомов и достраивающих их электронные оболочки в молекуле до замкнутых (с числом электронов 8, 18 и т. д.). Квантовохим. описание К. с. проводят обычно в рамках метода валентных связей (валентных схем) или методов мол. орбиталей. В последнем случае К. с. связывают с мол. орбиталью, локализованной в области, охватывающей неск. (два, три и т. д.) ядер (двухцентровые, трехцентровые и т. д. связи). Такая мол. орбиталь м. б. заполнена одним или двумя электронами. Все электроны молекулы одинаковы, однако обычно считают, что при образовании электронной пары от каждого атома на мол. орбиталь поставляется по одному электрону, и отдельно выделяют случай донорно-акцепторной связи (см. *Координационная связь*), когда оба электрона поставляются одним из атомов. В зависимости от числа образующихся для данной К. с. электронных пар говорят об ординарной (простой) и кратных связях (двойной, тройной).

Идеальная К. с. существует лишь в гомоядерных системах, напр. H_2, H_2^+, H_3^+, C_2, N_2 и т. д. Если атомы в молекуле различны, электронная плотность смещается к одному из ядер атомов, между к-рыми образуется К. с., т. е. происходит поляризация связи. Случаю предельной поляризации отвечает идеальная *ионная связь*. Характер поляризации К. с. существенно связан с конкретным электронным и колебат. состояниями молекулы. Так, молекула CO при малых межъядерных расстояниях (близких к равновесному) м. б. описана как $C^{\delta-}O^{\delta+}$, а при расстояниях несколько больших равновесного – как $C^{\delta+}O^{\delta-}$ (δ – эффективный заряд атома в молекуле). При приближении к диссоциац. пределу δ стремится к нулю и молекула диссоциирует на нейтральные атомы. Гомоядерная молекула H_2 в возбужденных электронных состояниях может диссоциировать на H^+ и H^- и т. п. Характер поляризации К. с. может меняться при переходе молекулы в к.-л. из ее возбужденных состояний.

Сложность этой картины связана с тем, что представление о К. с. (как и об ионной связи) возникло в классич. химии и выделялось не по особенностям электронного распределения, а по специфике хим. поведения молекул при нормальных условиях, когда в осн. заселены низшие электронно-колебат. состояния. Представление о К. с. корректно определено вблизи равновесной конфигурации для тех молекул, у к-рых смещения ядер от положения равновесия малы.

Одно из существ. св-в К. с. – ее насыщаемость: при ограниченном числе валентных электронов в областях между ядрами образуется ограниченное число электронных пар вблизи каждого атома. Именно это число тесно связано с традиц. понятием валентности атома в молекуле. Др. важное св-во К. с. – ее направленность в пространстве, проявляющаяся в примерно одинаковом геом. строении родственных по составу мол. фрагментов. Напр., фрагмент CH_2 в разл. насыщ. углеводородах имеет примерно одно и то же строение. Направленность К. с. часто связывают с *гибридизацией атомных орбиталей*, из к-рых составляется мол. орбиталь, отвечающая К. с.

Лит см. при ст. *Химическая связь* *Н Ф. Степанов.*

КОВАЛЕ́НТНЫЕ КРИСТА́ЛЛЫ, кристаллич. в-ва, в к-рых все атомы объединены ковалентными связями, образующими пространств. каркас (т. е. гомодесмич. *кристаллическую структуру*). Обычно имеют ажурную структуру, т. е. в них отсутствует *плотная упаковка* (исключение – модификации ZnS). Для К. к. характерны высокая прочность, высокие т-ры плавления, малая электрич. проводимость при низких т-рах.

Из простых в-в только C, его аналоги в периодич. системе и B образуют К. к. Для углерода известны две гомодесмич. модификации с тетраэдрич. координацией атомов – алмаз и лонсдейлит. Кристаллич. Si и Ge изоструктурны алмазу. В кристаллах B сосуществуют атомы с координац. числами 4, 5 и 6; б. ч. атомов располагается по вершинам икосаэдров (см. *Бор*). Макс. кол-во К. к. дают бинарные соед. неметаллов между собой и металлов (в осн. переходных) с неметаллами. Примеры структурных типов с тетраэдрич. координацией – сфалерит и вюрцит (модификации ZnS), представляющие собой структуры соотв. алмаза и лонсдейлита, в к-рых атомы C поочередно заменены на атомы Zn и S (атомы S образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы Zn занимают $^1/_2$ тетраэдрич. пустот).

Важные представители более сложных К. к. с тетраэдрич. координацией – модификации SiO_2: кристобалит и тридимит, родственные соотв. алмазу и лонсдейлиту, а также наиб. стабильная модификация – кварц, обладающий менее симметричной и притом хиральной структурой. Типичные примеры К. к. с октаэдрич. координацией металла – TiO_2 (рутил и др. модификации), ReO_3. Нехарактерная для Si октаэдрич. координация наблюдается в К. к. стишовита модификации SiO_2, образующейся при высоком давлении

К к более сложного состава встречаются сравнительно редко, напр CuNCS

Наиб полные сведения о хим связях в К к дают рентгеноструктурные данные о пространств распределении электронной плотн $\rho(r)$, хорошо согласующиеся с квантовохим расчетами Особенно наглядны данные о распределении деформац электронной плотн $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r)$, где $\rho_0(r)$ – электронная плотн сферически симметричных валентно несвязанных атомов Ф-ция $\delta\rho(r)$ показывает, какие изменения в электронной плотн атомов происходят в результате образования хим связей, на линиях хим связей обнаруживаются области с максимальной $\delta\rho(r)$, в частности области $\delta\rho_{макс}(r)$, отвечающие валентным парам электронов В кристаллах кварца (в отличие, напр , от кристаллов алмаза) пики ф-ции $\delta\rho(r)$ смещены в сторону от линий, соединяющих атомы Si и O, что свидетельствует о напряженности связей Кроме того, наблюдается делокализация электронов вдоль фрагмента O—Si—O и смещение пиков $\delta\rho(r)$ в сторону атомов O, связь Si—O частично двойная

Ф-ция $\rho(r)$ дает объективную характеристику эффективных атомных зарядов В случае кварца эти заряды близки к 1,0 e (где e – заряд электрона) для атома Si и −0,5 e для атома O, в стишовите заряды увеличиваются соотв до 1,7 и −0,85 e, что указывает на повышение ионности связи при увеличении координац числа Во всех модификациях SiO_2 атом Si несколько сжат, а атом O расширен по сравнению с размерами своб атомов Аналогичные оценки эффективных зарядов в других К к обычно указывают на доминирующую роль ковалентной составляющей связи Так, заряд на атоме Re в ReO_3 близок к 0,9 e, на атоме Al в Al_2O_3 равен 0,4 e Вместе с тем в $CoAl_2O_4$ со структурой шпинели заряды на атомах Co, Al и O равны соотв 1,5, 2,8 и −1,8, что свидетельствует о значит вкладе ионных сил Однако в этом случае наблюдается сложное распределение $\delta\rho(r)$ в окрестности атома Co с тетраэдрич координацией имеется 8 отрицат и 6 положит избыточных пиков Данные о распределениях $\rho(r)$ позволяют в хорошем согласии с опытом рассчитывать св-ва К к *П М Зоркий*

КОВАЛЕ́НТНЫЕ РАДИУСЫ, см *Атомные радиусы*

КОВАР, см *Кобальта сплавы*

КОГЕЗИЯ (от лат cohaesus – связанный, сцепленный), сцепление частей одного и того же однородного тела (жидкого или твердого) Обусловлена хим связью между составляющими тело частицами (атомами, ионами) и межмол взаимодействием Работой К наз свободную энергию разделения тела на части и удаления их на такое расстояние, когда нарушается целостность тела Работу К W_c определяют как работу обратимого изотермич разрушения тела $W_c = 2\gamma$, где γ – уд поверхностная энергия (для твердых тел) или поверхностное натяжение (для жидкостей) Соотношение W_c и работы адгезии W_a, характеризующей сцепление разнородных тел (см *Адгезия*), служит для определения способности жидкостей смачивать твердые тела при $W_a < {}^1/_2 W_c$ имеет место несмачивание, при ${}^1/_2 W_c < W_a < W_c$ – смачивание, при $W_a > W_c$ растекание жидкости по пов-сти твердого тела Широко используется также понятие плотности энергии К E_c, к-рую отождествляют с внутр энергией испарения (или сублимации) $U_{исп}$, отнесенной к молярному объему в-ва V_m $E_c = U_{исп}/V_m$ По значениям E_c можно рассчитать параметр р-римости Гильдебранда δ $E_c = \delta^2$ (см *Растворимость*) Для низкомол соед энергию К рассматривают как избыток потенц энергии жидкости над потенц энергией пара, численно равный внутр энергии испарения E при давлении p и т-ре T

$$E = -\Delta U_{исп} = p(V_г - V_ж) - \Delta H_{исп} \qquad (1)$$

где $\Delta H_{исп}$ энтальпия испарения, индексы «г» и «ж» означают газообразное и жидкое состояния в ва соответственно При $V_г \gg V_ж$ и при условиях, когда пар ведет себя как идеальный газ, справедливо соотношение

$$E = RT - \Delta H_{исп} \qquad (2)$$

(R газовая постоянная) Значения E и E_c определяют экспериментально по данным калориметрии, используют также эмпирич соотношение Гильдебранда $\Delta H_{исп} = 0{,}02\ T_{кип}^2 + 27{,}3\ T_{кип} - 2950$ Приближенные расчеты E_c основаны на предположении об аддитивности вкладов в плотность энергии К энергий хим связей, соединяющих атомы (инкрементов) ΔE_i, $E_c = \sum_i \Delta E_i$ К низкомол в-в связана с их агрегатным состоянием и служит для оценки св-в (термодинамич , мех и др)

Когезионные характеристики низкомол жидкостей и твердых тел чувствительны к их хим природе Так, введение в молекулы углеводородов атомов галогенов приводит к увеличению E_c от 8–25 до 10–44 кДж/моль, азота – до 14–42 кДж/моль, серы – до 12 52 кДж/моль При введении гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп E_c увеличивается соотв до 20 60, 11–30 и 22–35 кДж/моль При этом аналогично изменяются св-ва в-в (т-ры кипения, плавления и сублимации, вязкость, диэлектрич проницаемость, поверхностное натяжение и др)

Для высокомол соед понятие $\Delta H_{исп}$ лишено физ смысла и соотношение (2) не применимо На практике обычно параметр р-римости полимера $\delta_{ВМС}$ принимают равным параметру р-римости низкомол жидкости, к-рая является для полимера лучшим р-рителем из всех имеющихся (о р-римости полимера судят по объемному набуханию или характеристич вязкости р-ра) В случаях, если известна структурная ф-ла повторяющегося составного (или мономерного) звена макромолекулы можно рассчитать E_c, используя метод инкрементов Известно ок 10 наборов значений ΔE_i, позволяющих обеспечить хорошее совпадение с эксперим данными (расхождение не превышает 5–10%) Точность расчета увеличивается, если учесть своб объем полимера Такой подход справедлив и для энергии когезии E_c^s сегментов макромолекул

Найденные когезионные характеристики используют для корреляции с мех прочностью, т-рами плавления и стеклования, характеристиками р-римости, набухания, смачиваемости, совместимости и др св-в полимерных материалов, важных при их переработке и практич использовании Эксперим данные подтверждают связь когезионных характеристик полимеров с их хим природой и строением Так, в ряду полиолефины, полиамиды, полиакрилаты, полигетероарилены E_c увеличивается от 9–25 до 40 100, 16–130, 100 160 и 90–200 кДж/моль соотв , E_c^s изменяется от 15–500 до 200–700, 90–2100, 250–10 000 и 550 15 000 кДж/моль Для полипептидов, отличающихся большой мол массой и регулярным строением молекул, E_c достигает 350, а E_c^s – 50 000 – 70 000 кДж/моль

Дальнейшее углубление представлений о К предполагает рассмотрение отдельных составляющих плотности энергии К (параметра р-римости), обусловленных разл межмол взаимодействиями Обычно выделяют составляющие, связанные с диполь-дипольным (полярным) взаимод (δ_p), *дисперсионным взаимодействием* (δ_d) и *водородной связью* (δ_H) Общее (суммарное) значение параметра р римости δ_Σ определяется соотношением

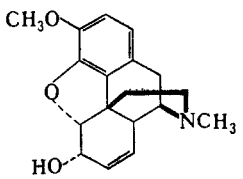
$$\delta_\Sigma^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_H^2$$

Для воды значение δ_Σ определяется в осн наличием водородной связи и диполь-дипольным взаимод ($\delta_H = 34{,}2$, $\delta_p = 31{,}3$, $\delta_d = 12{,}3$ МДж$^{0\,5}$/м$^{1\,5}$) Для углеводородных жидкостей с полярными галоген- и азотсодержащими молекулами δ_p соотв в 2 и 5–10 раз больше, чем для незамещенных углеводородов Для техн углерода $\delta_d = 21{,}1$, $\delta_p = 12{,}3$, $\delta_H = 11{,}2$ МДж$^{0\,5}$/м$^{1\,5}$ Для полимеров отдельные составляющие δ_Σ выделить труднее, по-видимому, из-за больших размеров макромолекул нивелируются различия в межмол взаимод функц групп

Лит Аскадский А А Матвеев Ю И Химическое строение и физические свойства полимеров М 1983 Вакула В Л Притыкин Л М Физическая химия адгезии полимеров М 1984 Притыкин Л М и др «Высокомолекулярные соединения» 1985 т 27А № 1 с 24 9 1663 75 Роулинсон Д Ш Уидом Б Молекулярная теория капиллярности пер с англ М 1986 Gardon J L «J Colloid and Interfase Sci» 1977 v 59 № 3 587 96

Л М Притыкин В Л Вакула

КОДЕ́ЙН, алкалоид, выделенный из снотворного, или опийного, мака (Papaver somniferum). Представляет собой бесцв. кристаллы без запаха, горького вкуса; т. пл. 155 °С, $[\alpha]_D$ −134 °(CH_3OH); раств. в этаноле (1 : 9.5), $CHCl_3$ (1 : 0,5), бензоле (1 : 13). плохо – в диэтиловом эфире (1 : 50). практически не раств. в воде (1 : 150 при 25 °С). К. извлекают из опия (высохшего на воздухе млечного сока несозревших плодов снотворного мака), в к-ром содержится от 0,2 до 0,8% алкалоида. Значит. кол-во К. получают метилированием *морфина*. Биосинтез К. в растениях аналогичен биосинтезу морфина.



К. по характеру действия близок морфину, но его болеутоляющее действие выражено слабее; уменьшает возбудимость кашлевого центра.

Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, М., 1955, с. 442.

М. С. Юнусов.

КОДО́Н, см. *Генетический код.*

КО́ЖА, материал, изготовляемый из среднего слоя (дермы) шкуры животного. В зависимости от назначения различают обувные. шорно-седельные, технические и одежно-галантерейные К. Каждый класс подразделяется на группы в соответствии с более узким назначением; напр., обувные К. делятся на К. для низа и верха обуви. К. классифицируют также и по видам сырья (овчина, козлина и др.), дубления, способу и характеру отделки, конфигурации, толщине, площади и т. п.

Шкура животного состоит из трех слоев: наружного – эпидермиса, среднего – дермы, нижнего – подкожной клетчатки (мездры). Дерма образована переплетающимися пучками волокон соединит. ткани, состоящей в осн. из *коллагена*. Промежутки между пучками волокон и волокнами заполнены межволоконным в-вом – животными белками, р-римыми в воде и щелочных р-рах. В процессах кожевенного произ-ва из шкуры удаляется межволоконное в-во, эпидермис и подкожная клетчатка. Дерма подвергается физ.-хим. и мех. обработке.

Осн. операции превращения консервированной шкуры в К. делятся на подготовительные, дубильные и отделочные. Первая подготовит. операция – отмока, т. е. погружение шкуры в воду или р-р, содержащий, напр., Na_2S, Na_2SO_3, Na_2SiF_6 или щелочь, с целью увлажнения кожевенного сырья, удаления загрязнений, коисервирующих в-в и р-римых белков.

Отмоченные шкуры подготовляют затем к удалению волос и эпидермиса (обезволашиванию). Для этого на ниж. пов-сть шкуры наносят кашицеобразную смесь Na_2S, извести и воды и выдерживают неск. часов (намазь) или шкуры погружают в водную суспензию $Ca(OH)_2$ (известковое молоко) с добавкой Na_2S и соды (золение). При такой обработке ослабляется связь волоса и эпидермиса с дермой (или происходит их растворение), изменяется структура коллагена, омыляются жиры, содержащиеся в шкуре, растворяются межволоконные в-ва. Волос удаляют на волосогонных машинах (если технология предусматривает его сохранение), подкожную клетчатку – на мездрильных. Обезволошенная шкура с измененной микроструктурой наз. гольем. Лицевой слой голья обычно подвергают чистке с целью удаления продуктов распада белков и жиров (гнейста) из верх. слоя. При изготовлении отдельных видов К. голье разделяют на двоильно-ленточных машинах.

В голье, подвергнутом золению, коллагеновые волокна находятся в набухшем состоянии и содержат соли Са, $Ca(OH)_2$ и др., а также продукты распада белков, не удаленные при чистке. Поскольку эти в-ва могут увеличить жесткость готовой К., голье обеззоливают действием $(NH_4)_2SO_4$ или орг. к-т; К. для верха обуви подвергают обработке ферментами (мягчению). Для мягчения обычно применяют мягчители, изготовленные из поджелудочной железы крупного рогатого скота (оропон, техн. панкреатин) или выделенные из нек-рых бактерий и плесневых грибков (оризон). Под действием фермента происходит частичный распад коллагена, разрыхление структурных элементов лицевого слоя, растворение и удаление из дермы остатков межволоконных и др. белков, дальнейшее омыление жира; шкура приобретает пластичность. Мягченое голье для проведения процесса дубления подвергают обработке кислотно-солевыми смесями (пикелевание), солевой обработке и др.

После подготовит. операций К. подвергается дублению с помощью дубящих в-в (см. *Дубление кожи и меха*). Выдубленная К. характеризуется малой деформируемостью обводнениой дермы, термостойкостью, малой влагоемкостью при набухании в воде, сохраняет пористость при высыхании и растяжении, приобретает высокую устойчивость к действию ферментов и микроорганизмов.

В разл. процессах отделки К. подвергают нейтрализации, крашению, жированию, наполнению, сушке и покрытию с применением полимерных материалов.

Св-ва выделанной К. зависят прежде всего от структуры ее волокон и их изменения в процессах обработки сырья. Выделанная К. характеризуется соответствующей для каждого вида сырья регулярностью сплетения, компактностью и извитостью пучков волокон, а также углом их сплетения, хим. состав – содержанием гольевого в-ва (прежде всего коллагена), дубящих в-в, воды, жиров, минеральных в-в. Хим. состав К. зависит от ее назначения и технологии выработки. Так, в К. для верха обуви содержание гольевого в-ва при влажности 18% составляет 50–70%, жира – 3–10%, связанных дубящих в-в – 4,3–5,5%, в К. для низа обуви – 28–50, 3,5–7 и 20–30% соответственно.

Выделанная К. имеет большую пористость (до 70–75% от общего объема К.), высокую гигроскопичность; паро- и воздухопроницаемость, теплозащитные св-ва (в сухом состоянии). Коэф. теплопроводности подошвенной К. 0,494–0,565 кДж/(м^2·ч·°С). В процессе эксплуатации К. подвергается многократно повторяющимся деформациям изгиба, растяжения, сжатия, а также истиранию. Предел прочности К. при растяжении под нагрузкой 10 МПа составляет 1,0–8,0 кг/мм^2, величина относит. удлинения при той же нагрузке колеблется от 3 до 70% в зависимости от характера и назначения К. Важны также релаксац. св-ва К., обеспечивающие восстановление ее первоначальных размеров.

Отношение К. к воде характеризуется влагоемкостью, влаго-, паропроницаемостью и определяется ее микроструктурой и св-вами вводимых в нее в-в (жиров, полимеров). Показатель водопроницаемости для обычных К. составляет 4–7 мин, для К. спец. обработки – более 30 мин. Масса обычных К., находящихся в воде в течение 2 ч, увеличивается на 100–120%, водостойких – на 10–30%.

Поведение К. при повыш. т-ре характеризуется т-рой сваривания, при к-рой размеры и св-ва обводненной К. изменяются необратимо. Т-ра сваривания существенно зависит от вида дубления и составляет, напр., для К. жирового дубления 65 °С, растительного – 70–85 °С, хромового – 80–130 °С, формальдегидного – 90 °С. Разрушение сухой К. начинается при т-ре ок. 210 °С.

К. применяют для изготовления разл. предметов потребления (обувь, одежда, сумки, галантерейные изделия и др.) и в технике (приводные ремни, детали машин в текстильной пром-сти). Отходы кожевенного произ-ва используются для др. отраслей пром-сти: мездра для приготовления желатины и столярного клея, шерсть для валяльно-войлочного произ-ва, обрезь для изготовления удобрения, стружка – искусственных кож.

Лит.: Химия и технология кожи и меха, под ред. И. П. Страхова, 3 изд., М., 1979; Справочник кожевника, под ред. Н. А. Балберовой. М., 1986.

Ф. В. Миронов

КО́ЖА ИСКУ́ССТВЕННАЯ. По характеру произ-ва, типу материалов и изделий К. и. подразделяют на след. виды: искусств. и синтетич. мягкие кожи; искусств. жесткие кожи (типа картона); синтетич. подошвенные материалы. По назначению К. и. делят на обувные, одежные, галантерейные,

обивочные, переплетно-облицовочные, декоративно-хозяйственные, технические и др.

Достоинства К. и.: однородность как по комплексу физ.-мех. и других св-в, так и по внеш. виду; возможности целенаправл. варьирования св-в в широких пределах и придания спец. св-в, напр. жиро-, огне- или маслостойкости, к-рыми не обладает натуральная *кожа*; меньшая, чем у натуральной выделанной кожи, зависимость качества от св-в исходного сырья; длит. срок эксплуатации при сохранении внеш. вида и первонач. св-в; воспроизводимость св-в при произ-ве от партии к партии; возможность организации произ-ва поточным методом с высокой механизацией, автоматизацией и роботизацией.

Мягкие К. и.– рулонные, гл. обр. многослойные материалы, состоящие из волокнистой основы, напр. ткани, трикотажа, нетканого материала, бумаги, с нанесенным на нее полимерным покрытием, напр. каучуковым, полиамидным, ПВХ, нитроцеллюлозным, полиуретановым или совмещенным (из смесей указанных полимеров). При изготовлении кожи основу часто предварительно пропитывают, напр. р-рами или дисперсиями полимеров, и сушат. Затем на пов-сть наносят один или неск. слоев полимерной композиции методами каландрования, каширования, ламинирования и (или) др. В состав полимерной композиции кроме полимера могут входить наполнители, пластификаторы, пигменты, красители и др. Полимерное покрытие м. б. монолитным, пористым или пористо-монолитным. Порообразование осуществляют мех. или хим. (вследствие разложения *порообразователей*) вспениванием полимерной композиции, фазовым разделением р-ров полимеров, вымыванием водорастворимых солей или др., а также сочетанием разл. способов (см. также *Пенопласты*). Для отделки мягких К. и. используют рисунок печати, тиснение или нанесение отделочной полимерной пленки.

Один из осн. потребителей мягких К. и.– обувная пром-сть (изготовление верха, подкладки и др. внутр. деталей обуви), к-рая предъявляет высокие требования прежде всего к гигиенич. св-вам этих кож. Этим требованиям для верха обуви в наиб. степени удовлетворяют К. и. на нетканой основе с пористым лицевым полиэфируретановым покрытием. В СССР их называют синтетич. кожами, за рубежом – поромерными. Они легки и мягки, имеют хорошую кожеподобность (близки по внеш. виду к выделанной натуральной коже), повышенные морозо- и изгибостойкость, относительно хорошие гигиенич. св-ва, весьма однородны; их вырабатывают разл. толщин и расцветок и используют для изготовления закрытой обуви. Наилучшим комплексом св-в обладают К. и. на нетканых основах из ультратонких волокон. Паропроницаемость таких кож [2,5–3,5 кг/(см^2 · ч)] близка к таковой для натуральной кожи.

Мягкие К. и. используют также в швейной, кожгалантерейной, полиграфич. пром-сти, в транспортном машиностроении и др. отраслях пром-сти.

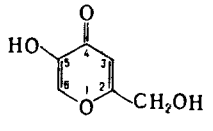
Жесткие К. и. типа картона – листовые материалы, изготовляемые проклеиванием суспензии кожевенных и растит. волокон или их смеси преим. латексами и дисперсиями полимеров, с послед. удалением влаги на спец. машинах одно- или многослойного отлива по технологии, близкой к используемой в бумажно-картонном произ-ве (см. *Бумага*). Волокно получают размолом отходов кожевенного, обувного и швейного произ-ва и утиля. Для проклеивания чаще всего используют латексы: натуральный (ревертекс), сополимера бутадиена с винилиденхлоридом (ДВХБ-70, ДВХБ-75), хлоропреновый, бутадиен-стирольный (СКС-30), поливинилацетатную или битумно-пековую дисперсию; содержание их в К. и. обычно составляет 25–35% от массы волокна.

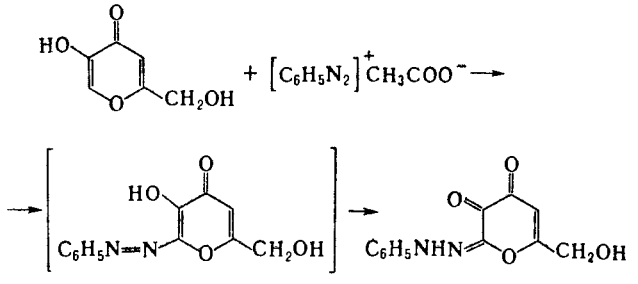
К. и. типа картона применяют для изготовления внутр. полужестких деталей обуви (напр., стелек, задников, подносков), а также кожгалантерейных изделий, прежде всего дорожных сумок и чемоданов. Эти материалы должны быть прочными, жесткими, эластичными, устойчивыми к истиранию, иметь ровную пов-сть, а также сохранять физ.-мех. св-ва в увлажненном состоянии.

Синтетич. подошвенные материалы (для изготовления подошв, подметок, каблуков, набоек и др.) включают: подошвенные резины – формованные и штампованные пористые и монолитные детали и пластины, получаемые вулканизацией высоконаполненных резиновых смесей, гл. обр. на основе бутадиен-стирольного каучука (см. также *Пористая резина*); формованные детали из *пенополиуретанов*, получаемые вспениванием с послед. отверждением композиций на основе олигомеров по методу жидкого формования; формованные подошвы из термопластичных полимеров, напр. ПВХ, полиамидов, полипропилена и термоэластопластов, получаемые литьем под давлением.

Лит.: Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи, под ред. Г. П. Андриановой, ч. 1–2, М., 1981. *Г. П. Андрианова.*

КО́ЙЕВАЯ КИСЛОТА́ (5-гидрокси-2-гидроксиметил-γ-пирон), мол. м. 142,11; бесцв. кристаллы; т. пл. 152–154 °С; легко раств. в воде, этаноле, этилацетате, трудно – в диэтиловом эфире, $CHCl_3$, не раств. в бензоле. Образует комплексы с металлами. При нагр. с SO_2Cl_2 в среде $CHCl_3$ дает 5-гидрокси-2-хлорметил-γ-пирон. Конденсация с ароматич. соед. и основаниями Шиффа, аминометилирование по Манниху, сочетание с солями диазония идут в положение 6, напр.:





К. к. получают гл. обр. сбраживанием углеводов (глюкозы, арабинозы, ксилозы и др.) или глицерина с помощью бактерий Aspergillus orizae, Aspergillus glaucus и др.

К. к. обладает бактерицидным, инсектицидным и фунгицидным действием. Диэфиры К. к. входят в состав кремов и лосьонов, осветляющих кожу и защищающих ее от действия света. В аналит. химии К. к. используется для определения Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mo^{2+}, V^{3+}. Дает интенсивное вишнево-красное окрашивание с р-ром $FeCl_3$.

Лит. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер. с англ., т. 1, М., 1953, с. 297–98; Welcher F. J., Organic analytical reagents, v. 1, N. Y., 1948, p. 211–13. *И. В. Хвостов.*

КОКАЙН, см. *Тропановые алкалоиды.*

КОКО́СОВОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

КОКС КАМЕННОУ́ГОЛЬНЫЙ (нем. Koks, от англ. coke), твердый пористый продукт серого цвета, получаемый *коксованием* каменного угля. Содержит 96–98% С, остальное H, S, N_2, O. Пористость 49–53%, истинная плотн. 1,80–1,95 г/см^3, кажущаяся плотн. ~ 1 г/см^3, насыпная масса 400–500 кг/м^3, зольность 9–12%, выход летучих в-в 1%. Влажность при тушении водой и инертным газом соотв. 2–4% и не более 0,5%. Предел прочности при сжатии 15–25 МПа, при срезе (характеризует устойчивость к истиранию) 6–12 МПа, теплота сгорания 29–30 МДж/кг.

Выше 900 °С легко восстанавливает CO_2 ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$); при 1000 °С скорость процесса (стандартная реакц. способность кокса) в расчете на 1 г кокса 0,1–0,2 мл CO_2 за 1 с, энергия активации 140–200 кДж/моль. Скорость взаимодействия с O_2 ($C + O_2 \rightarrow CO_2$), или горючесть кокса, значительно выше, чем с CO_2, и составляет при 500 °С ок. 0,1 мл O_2 за 1 с, энергия активации 100–140 кДж/моль.

Физ.-хим. св-ва К. к. определяются его структурой, приближающейся к гексагон. слоистой структуре *графита*. Структура кокса характеризуется неполной упорядочен-

ностью: отдельные фрагменты (слои), связанные ван-дер-ваальсовыми силами, статистически занимают неск. возможных положений (напр., накладываются один на другой). Наряду с атомами углерода в пространств. решетке кокса, особенно в ее периферийной части, могут располагаться гетероатомы (S, N, O).

Строение и св-ва К. к. зависят от состава угольной шихты, конечной т-ры и скорости нагрева коксуемой массы. С увеличением содержания в шихте газовых и др. углей, характеризующихся малой степенью метаморфизма, понижением конечной т-ры коксования и уменьшением выдержки при этой т-ре, реакц. способность и горючесть получаемого К. к. возрастают. При увеличении содержания газовых углей в шихте прочность и средняя крупность кусков кокса уменьшаются, а пористость его возрастает. Повышение конечной т-ры коксования способствует увеличению прочности К. к., особенно к истиранию. При удлинении периода коксования и снижении скорости нагрева коксуемой массы средняя крупность кусков К. к. увеличивается.

К. к. применяют для выплавки чугуна (доменный кокс) как высококачественное бездымное топливо, восстановитель железной руды, разрыхлитель шихтовых материалов. К. к. используют также как ваграночное топливо в литейном произ-ве (литейный кокс), для бытовых целей (бытовой кокс), в хим. и ферросплавной отраслях пром-сти (спец. виды кокса). Доменный кокс должен иметь размеры кусков не менее 25–40 мм при ограниченном содержании кусков менее 25 мм (не более 3%) и более 80 мм. Литейный кокс по размерам кусков крупнее доменного; наиб. пригоден продукт, в к-ром отсутствуют куски менее 60–80 мм. Главное отличие литейного кокса от доменного – малое содержание S, к-рое не должно превышать 1% (в доменном коксе до 2%). В пром-сти ферросплавов используют мелкий кокс (напр., фракцию 10–25 мм), при этом в отличие от доменного и литейного произ-в предпочитают применять продукт с большой реакц. способностью. Требования по прочности к бытовому коксу менее жесткие, чем к доменному и литейному. Во всех произ-вах лучшее сырье – наиб. прочный малозольный и малосернистый кокс, содержащий небольшое кол-во мелких фракций. Мировое произ-во К. к. ~ 400 млн. т/год, причем СССР занимает 1-е место в мире.

Лит. Луазон Р., Фош П., Буайе А., Кокс, пер. с франц., М., 1975. Скляр М. Г., Интенсификация коксования и качество кокса, М., 1976.

М. Г. Скляр

КОКС НЕФТЯНО́Й, твердый пористый продукт от темно-серого до черного цвета, получаемый при *коксовании* нефтяного сырья. Элементный состав сырого, или непрокаленного, К. н. (в %): 91–99,5 C, 0,035–4 H, 0,5–8 S, 1,3–3,8 (N + O), остальное – металлы. Осн. показатели качества – содержание S, золы, влаги (обычно не более 3% по массе), выход летучих в-в, гранулометрич. состав, мех. прочность. К. н. подразделяют: по содержанию S на малосернистые (до 1%), сернистые (до 2%), высокосернистые (более 2%); по содержанию золы на малозольные (до 0,5%), среднезольные (0,5–0,8%), высокозольные (более 0,8%); по гранулометрич. составу (см. табл.) на кусковой (фракция с размером частиц более 25 мм), «орешек» (6–25 мм), мелочь (менее 6 мм). Др. показатели: пористость 16–56%; плотн. при 20 °С) – истинная 2,04–2,13 г/см^3, кажущаяся 0,8–1,4 г/см^3; насыпная масса 400–500 кг/м^3; уд. электрич. сопротивление (80–100) × × 10^{-6} Ом·м.

СВОЙСТВА СЫРЫХ КОКСОВ

Показатель	Малосернистый кокс		Сернистый кокс		Высокосернистый кокс	
	> 25 мм	< 25 мм	> 25 мм	< 25 мм	> 25 мм	< 25 мм
Выход, % по массе	41,5	58,5	35,7	64,3	45,0	55,0
фракций						
летучих в-в	8,7	10,2	6,8	9,3	6,8	7,2
Содержание, % по массе						
S	0,52	0,53	1,2	1,37	4,0	4,07
золы	0,43	0,50	0,27	0,34	0,46	0,49
Мех. прочность, МПа	5,7	4,0	4,6	2,8	6,0	5,3

К. н. является сложной дисперсной системой, в к-рой дисперсная фаза состоит из кристаллич. образований (кристаллитов) разных размеров и упорядоченности во взаимном расположении молекул и пор, а дисперсионная среда – заполняющая поры кристаллитов непрерывная газообразная или жидкая фаза, из к-рой формируются адсорбционно-сольватные слои, или сольватокомплексы. Несмотря на неодинаковые условия получения, кристаллиты имеют близкие размеры и представляют собой пакеты из параллельных слоев (плоскостей). Размеры кристаллитов (в нм): длина плоскостей a = 2,4–3,3, толщина пакетов c = = 1,5–2,0, межплоскостное расстояние 0,345–0,347.

Усредненные показатели К. н., полученных из разл. тяжелых нефтяных остатков на установках замедленного действия, приведены в таблице. Тяжелые нефтяные остатки – системы, состоящие из наборов т. наз. сложных структурных единиц (ССЕ), элементами к-рых являются надмолекулярные структуры и окружающие их области – сольватокомплексы. Надмолекулярные структуры образованы высокомол. в-вами (смолисто-асфальтеновые и др.), связанными между собой в осн. ван-дер-ваальсовыми силами; сольватокомплексы – соед. с более низкой мол. массой (полициклич. ароматич. углеводороды, парафины), менее склонные к межмол. взаимодействиям. Надмолекулярные структуры придают нефтяному сырью специфич. св-ва (структурно-мех. неустойчивость, способность к расслоению, малую летучесть), что существенно влияет на кинетику коксования и качество К. н. При разл. способах воздействия на сырье (напр., введение присадок, изменение т-ры и скорости нагрева) структура его подвергается контролируемой перестройке. Возможность регулирования размеров элементов ССЕ – основа получения К. н. заданных св-в и структуры.

Перед использованием К. н. обычно подвергают облагораживанию (прокаливанию) на нефтеперерабатывающих заводах сразу после получения или у потребителя. При прокаливании удаляются летучие в-ва и частично гетероатомы (напр., S и V), снижается уд. электрич. сопротивление; при графитировании двухмерные кристаллиты превращ. в кристаллич. образования трехмерной упорядоченности и т. д. В общем виде стадии облагораживания можно представить след. схемой: К. н. (кристаллиты) → карбонизация (прокаливание при 500–1000 °С) → двухмерное упорядочение структуры (1000–1400 °С) → предкристаллизация (трансформация кристаллитов при 1400 °С и выше) → кристаллизация, или графитирование (2200–2800 °С). Напр., при термообработке (1300–2400 °С) К. н. на основе дистиллятного крекинг-остатка характеристики продукта изменяются таким образом: размеры кристаллитов (в нм) от 5,4 до 139 (a) и от 3 до 59 (c), межплоскостное расстояние от 0,345 до 0,337; плотн. от 2,08 до 2,24 г/см^3, уд. электрич. сопротивление от 536 до 62 мкОм·м.

К. н. используют: для получения анодной массы в произ-ве Al, графитир. электродов дуговых печей в сталеплавильной пром-сти, в произ-вах CS_2, карбидов Ca и Si; в качестве восстановителей в хим. пром-сти (напр., в произ-ве BaS_2 из барита) и т. наз. сульфидизаторов в цветной металлургии (для перевода оксидов металлов или металлов, напр. в произ-вах Cu, Ni и Co, в сульфиды с целью облегчения их послед. извлечения из руд); спец. сорта как конструкц. материал для изготовления коррозионно-устойчивой аппаратуры.

Лит. Сюняев З. И., Нефтяной углерод, М., 1979. Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985. Походенко Н. Т., Брондз Б. И. Получение и обработка нефтяного кокса, М., 1986.

З. И. Сюняев

КОКС ПЕКОВЫЙ, твердый пористый продукт серого цвета, получаемый при *коксовании* кам.-уг. пека. Элементный состав (в %): 96,5–97,6 C, 0,4–0,5 H, 1,0–1,2 O, 0,2–0,7 S. Пористость 40–60%, истинная плотн. 1,93–2,03 г/см^3, кажущаяся плотн. до 1,2 г/см^3, насыпная масса 450–550 кг/м^3, уд. электрич. сопротивление (200–250) ×

$\times 10^{-6}$ Ом м, зольность 0,25–0,50%, выход летучих в-в не более 0,8%

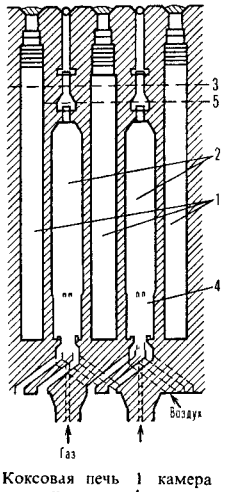
К п получают в динасовых камерных печах, отличающихся от обычных коксовых камер высокой герметизацией кладки, более низким расположением линии обогрева простенков по отношению к своду, большими размерами газоотводящих отверстий, устройствами для загрузки пека, подачи пара и газов для удаления графита из камер и др Высокоплавкий (т размягч 135–150 °С) пек порционно или непрерывно загружают в печи в нагретом (жидком) состоянии При нагр пека до 450–550 °С происходят дистилляция легкокипящих фракций, разложение осн массы пека с образованием газообразных продуктов и тяжелых углеродсодержащих остатков, затвердевание их и образование т наз полукокса При его дальнейшем нагревании выше 550 °С выделяются остаточные летучие в-ва (гл обр H_2), что приводит к образованию в массе кокса усадочных трещин Процесс заканчивается, когда т-ра в центре коксового «пирога» достигает 900–1000 °С, при этом прекращается усадка и кокс отходит от стенок печи

Летучие продукты коксования в виде парогазовой смеси отводятся в газосборник, где охлаждаются Конденсат – т наз коксопековая смола, к-рая под действием воздуха снова превращ в кам -уг пек Газ после очистки используется, напр , для обогрева коксовых печей Раскаленный кокс выталкивается из печи и затем тушится (обычно водой, реже инертным газом, напр N_2) так же, как кам -уг кокс Для получения К п применяют также метод замедленного коксования кам -уг пека в необогреваемых камерах

Лит Привалов В Е Степаненко М А, Каменноугольный пек Получение переработка, применение, М 1981 *М А Степаненко*

КОКСОВАНИЕ, разложение при высокой т-ре без доступа воздуха твердых и жидких горючих ископаемых с образованием летучих в-в и твердого остатка – кокса Последний находит широкое применение в разл отраслях народного хозяйства (см *Кокс каменноугольный, Кокс нефтяной, Кокс пековый*) Сырье для К – в осн каменный уголь, в значительно меньших масштабах перерабатывают др горючие ископаемые, а также высококипящие остаточные продукты дистилляции нефти (см ниже), кам -уг пек и т д

К. каменного угля – переработка его при 900–1100 °С с целью получения кам -уг кокса, *коксового газа, каменноугольной смолы* и др продуктов Предварительно обогащенные (отделенные от минер примесей), измельченные до зерен размером преим менее 3 мм и тщательно перемешанные угли (шихту) направляют в башню, из к-рой с помощью загрузочных вагонов через спец люки подают в раскаленные коксовые печи – горизонтальные аппараты щелевидного типа (см рис) Обогреват простенки (вертикальные каналы) печей выложены из динасового огнеупорного кирпича Преимуществ применение нашли печи с камерами шириной 400 - 500 мм, высотой 4 7 м, длиной 12 16 м, полезным объемом 20 - 50 $м^3$ Неск десятков печей (обычно 60–70) компонуют в единую систему – коксовую батарею, обслуживаемую общим комплектом



Коксовая печь 1 камера 2 обогревательный простенок 3 уровень загружаемой шихты 4 горелки 5 уровень обогрева

машин и механизмов (загрузочные и тушильные вагоны, коксовыталкиватель, двересъемная машина и др)

В зависимости от ширины камеры, влажности шихты и ее насыпной массы, а также т-ры в простенках (обычно 1300–1370 °С) нагревание шихты длится 14–18 ч Для обогрева печей используют доменный, коксовый, генераторный

и др газы или их смеси Эти теплоносители сгорают в обогреват простенках, куда наряду с газом подают воздух Для его подогрева в спец регенераторах, к-рые расположены под коксовой батареей и служат как бы ее основанием, используют теплоту продуктов сгорания газа

К характеризуется разновременностью процессов, происходящих в отдельных слоях (слоевое К) Вследствие этого в коксуемом массиве длительно находятся одновременно слои кокса, полукокса, тестообразной пластич массы, сухой и влажный уголь Кокс формуется в виде монолита (коксового «пирога»), к рый затем растрескивается на куски разной величины К концу процесса т-ры во всех слоях практически выравниваются

После завершения К дверь камеры открывается с помощью спец механизмов и раскаленный «пирог» подается коксовыталкивателем в тушильный вагон, перемещающийся по рельсам вдоль коксовой батареи Кокс тушится в этом вагоне мокрым способом – обильно орошается водой ок 2 мин Охлажденный кокс выгружается равномерным слоем на наклонную коксовую площадку (рампу), на грохотах с квадратными отверстиями разделяется по классам крупности (> 40, 40–25, 25 10, < 10 мм) и направляется потребителям Все бо ьшее распространение получает разработанный в СССР сухой способ тушения Из форкамеры спец установки кокс постепенно перемещается в камеру тушения, где с помощью N_2 или др. инертных газов охлаждается до 200–220 °С Газ движется снизу вверх навстречу кускам кокса и, охлаждая его, нагревается до 800–900 °С и направляется в котельную установку, где отдает теплоту для образования водяного пара Охлажденный газ нагнетателем возвращается на тушение раскаленного кокса

Летучие продукты К в виде парогазовой смеси с т-рой 700–750 °С охлаждаются сначала в газосборнике, тонкораспыленной водой до 80 °С, а затем в трубчатых холодильниках до 25–35 °С Образовавшиеся конденсаты после отделения от коксового газа разделяют отстаиванием и получают орг и водный слои – соотв кам -уг смолу и надсмольную воду (см *Пирогенетическая вода*) Из 1 т угольной шихты получают 650 750 кг кокса, 340 350 $м^3$ коксового газа, 30–40 кг смолы, 10–12 кг сырого бензола, 2,5–3,4 кг NH_3 Кол-во каменного угля, перерабатываемого в мире методом К , составляет более 500 млн т/год (1984) По произ-ву кокса СССР занимает 1-е место в мире

Технология К предусматривает переработку только определенной группы каменных углей (коксовых, жирных, отощенных, спекающихся), способных при нагр переходить в пластич состояние Поскольку запасы и добыча этих типов углей ограничены, в состав шихты все в бо ьших кол-вах начинают вводить слабоспекающиеся угли малой (газовые) и высокой степени метаморфизма и даже тощие При этом, чтобы не ухудшить качество (особенно прочность) кокса, технологию слоевого К несколько изменяют В частности, получает распространение метод частичного брикетирования шихты перед К Примерно $^1/_3$ кол-ва шихты, состоящей из слабоспекающихся углей, брикетируют со связующим нефтяного или кам -уг происхождения и добавляют брикеты к остальной массе шихты, направляемой в угольную башню Эта технология дает возможность снизить содержание в шихте спекающихся углей от 64% и более (требуемый уровень при обычной подготовке) до 50% В нек-рых странах шихту загружают в печи в виде трамбованных прочных угольных блоков плотн 1,10–1,15 т/$м^3$, трамбование шихты осуществляют с помощью спец устройства, смонтированного на коксовыталкивателе

Эффективный метод совершенствования слоевого К. шихты с большим содержанием слабоспекающихся компонентов заключается в том, что хорошо измельченную шихту сначала нагревают газообразным теплоносителем до 150–250 °С и только после этого загружают в печи Термич подготовка шихты позволяет увеличить в ней долю газовых углей до 70–75%, повысить на 30–40%

производительность печей (благодаря увеличению разовой загрузки шихты вследствие повышения ее насыпной массы от 0,7 до 0,85 т/м^3 и сокращению длительности процесса на 1,5–2,0 ч), увеличить прочность кокса.

Принципиально иовая технология непрерывного К.– метод получения формованного кокса: скоростное нагревание шихты до пластич. состояния, формование под небольшим давлением с получением т. наз. формовок и их послед. прокаливание в вертикальных печах. Метод дает возможность использовать слабоспекающиеся угли, получать кокс желаемых размеров и формы, снизить до минимума загрязнение окружающей среды и автоматизировать технол. операции.

Лит.: Справочник коксохимика, т. 2, под ред. А. К. Шелкова, М., 1965; Руководство по коксованию, под ред. О. Гросскинского, пер. с нем., т. 1, М., 1966; Грязнов Н. С., Основы теории коксования, М., 1976.

М. Г. Скляр.

К. нефтяного сырья – его глубокий термич. крекинг, при 450–540 °С с целью получения нефтяного кокса, а также углеводородных газов, бензинов и керосино-газойлевых фракций. Сырье – тяжелые остатки, образующиеся при дистилляции нефти, деасфальтизации, термич. и каталитич. крекинге остаточных и дистиллятных фракций, пиролизе бензина и газойлевых фракций. При К. происходит расщепление всех компонентов сырья с образованием жидких дистиллятиых фракций и углеводородных газов; деструкция и циклизация углеводородов с интенсивным выделением керосино-газойлевых фракций; конденсация и поликонденсация углеводородов и глубокое уплотнение высокомол. соединений с образованием сплошного коксового «пирога».

Замедленное (полунепрерывное) коксование, нанб. распространено в мировой практике. Сырье, предварительно нагретое в трубчатых печах до 350–380 °С, непрерывно контактирует в ниж. части ректификац. колонны, к-рая работает при атм. давлении, с парами, подаваемыми из реакц. аппаратов. В результате тепло- и массообмена часть паров конденсируется, образуя с исходным сырьем т. наз. вторичное сырье, к-рое нагревается в трубчатых печах до 490–510 °С и поступает в коксовые камеры – полые вертикальные цилиндрич. аппараты диаметром 3–7 м и высотой 22–30 м. В камеру реакц. масса непрерывно подается в течение 24–36 ч и благодаря аккумулированной ею теплоте коксуется. После заполнения камеры коксом на 70–90% его удаляют, обычно струей воды под высоким давлением (до 15 МПа). Кокс поступает в дробилку, где измельчается на куски размером не более 150 мм, после чего подается элеватором на грохот, где разделяется на фракции 150–25, 25–6 и 6–0,5 мм. Камеру, из к-рой выгружен кокс, прогревают острым водяным паром и парами из работающих коксовых камер и снова заполняют коксуемой массой. Летучие продукты К., представляющие собой парожидкостную смесь, непрерывно выводятся из действующих камер и последовательно разделяются в ректификац. колонне, водоотделителе, газовом блоке и отпарной колонне на газы, бензины и керосино-газойлевые фракции (см. табл.). Типичные параметры процесса: т-ра в камерах 450–480 °С, давление 0,2–0,6 МПа, продолжительность до 48 ч.

Достоинства замедленного К.– высокий выход малозольного кокса. Из одного и того же кол-ва сырья этим методом можно получить в 1.5–1,6 раза больше кокса, чем при непрерывном К. (см. ниже). Поэтому замедленное К. применяют, как правило, для произ-ва нефтяного кокса.

Газы К., содержащие предельные (C_1–C_4) и непредельные (C_2–C_4) углеводороды, H_2 и H_2S, направляют на газофракционирующую установку (см. *Газы нефтепереработки*). Бензины К. содержат значит. кол-во непредельных углеводородов и имеют октановое число не более 72. Поэтому их подвергают гидроочистке, к-рая сопровождается удалением серы, с послед. каталитич. риформингом. Керосино-газойлевые фракции – сырье для каталитич. крекинга, в произ-ве техн. углерода (сажи), компонент газотурбинных

ВЫХОД ПРОДУКТОВ НА УСТАНОВКЕ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ
% по массе

Продукт	Сырье		
	мазут (плотн. 0,950 г/см^3)	гудрон (плотн. 0,991 г/см^3)	крекинг-остаток (плотн. 1,024 г/см^3)
Кокс	14 15	23 24	34 35
Газы	4–5	6–7	7 8
Бензины	7–8	15–16	6–7
Керосино-газойлевые фракции	68 69	58 59	46 47

топлив, основа профилактич. ср-в против смерзания и слипания сыпучих материалов (ниогрин, северин, универсин).

Непрерывное коксование в кипящем слое (термоконтактный крекинг). Сырье, предварительно нагретое в теплообменнике, контактирует в реакторе с нагретым и находящимся во взвешенном состоянии инертным теплоносителем (обычно порошкообразный кокс с размером частиц до 0,3 мм, реже более крупные гранулы) и коксуется на его пов-сти в течение 6–12 мин. Образовавшийся кокс и теплоноситель выводят из зоны р-ции и подают в регенератор (коксонагреватель). В последнем слой теплоносителя поддерживается во взвешенном состоянии с помощью воздуха, в токе к-рого выжигается до 40% кокса, а бóльшая его часть направляется потребителю. Благодаря теплоте, выделившейся при выжигаиии части кокса, теплоноситель нагревается и возвращается в реактор. Для перемещения теплоносителя используется пневмотранспорт частиц кокса, захватываемых потоком пара или газа. Дистиллятные фракции и газы выводят из реактора и разделяют так же, как при замедленном К. Типичные параметры процесса: т-ра в теплообменнике, реакторе и регенераторе 300–320, 510–540 и 600–620 °С соотв., давление в реакторе и регенераторе 0,14–0,16 и 0,12–0,16 МПа соотв., соотношение по массе сырье : теплоноситель = (6,5–8,0) : 1. К. в кипящем слое используют для увеличения произ-ва светлых нефтепродуктов. Кроме того, сочетание непрерывного К. с газификацией образующегося кокса м. б. применено для получения дизельных и котельных топлив.

Периодич. коксование проводят в горизонтальных цилиндрич. аппаратах диаметром 2–4 м и длиной 10–13 м. Сырье в кубе постепенно нагревают снизу открытым огнем. Далее обычным способом (см. выше) выделяют дистилляты, кокс подсушивают и прокаливают (2–3 ч). Далее т-ру в топке под кубом постепенно снижают и охлаждают куб сначала водяным паром, а затем воздухом. Когда т-ра кокса понизится до 150–200 °С, его выгружают. Типичные параметры процесса: т-ра в паровой фазе 360–400 °С, давление атмосферное. Этим способом получают электродный и спец. виды высококачеств. кокса с низким содержанием летучих. Однако способ малопроизводителен, требует большого расхода металла и топлива, а также значит. затрат ручного труда и поэтому почти не используется в пром-сти.

Лит.: Сюняев З. И., Нефтяной углерод, М., 1980; Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г., Химия и технология нефти и газа, 3 изд., Л., 1985.

З. И. Сюняев.

КОКСОВОЕ ЧИСЛО́, отношение (в %) массы нелетучего твердого остатка, образующегося при нагр. в инертной атмосфере или вакууме углеродсодержащего образца, к массе анализируемого образца. Определяют гл. обр. для полимеров, жидких топлив и продуктов их переработки.

Для определения К. ч. образцы выдерживают при 520 °С в течение 30 мин или нагревают с заданной скоростью до 800–900 °С; жидкие топлива и продукты их переработки выдерживают в закрытом тигле в муфельной печи при 850–950 °С в течение 7–10 мин. Выход твердого остатка находится в прямой зависимости от содержания в образце высокомол., гетероциклич., ароматич. соединений и смолистых в-в.

К. ч. в сочетании с данными о кол-ве углерода в твердом остатке характеризует способность углеродсодержащих в-в

к карбонизации и может служить одним из критериев их термостойкости, а также определяет возможность их использования для произ-ва кокса, в качестве связующих и спекающих компонентов углерод-углеродных композиций

А И Ольферт

КО́КСОВЫЙ ГАЗ образуется при *коксовании* каменных углей Осн компоненты (в % по объему) 58–62 H_2, 24,5–26,5 CH_4, 5,0–6,7 CO, 1,6–3,0 CO_2, 2,0–3,5 N_2, 2,0–2,5 C_mH_n, напр этилен и пропилен, 0 4–0,8 O_2 Плотн 0,44–0,46 кг/м³ (при 0 °С), низшая $\Delta H_{сгор}$ 18,0–18,5 МДж/м³, C_p^0 1,35 кДж/(м³ К), т-ра воспламенения 600–650 °С, макс скорость воспламенения 75 см/с При неизменных составе угольной шихты и режиме коксования выход и состав К г на каждом коксохим заводе практически одинаков Газ заводов Востока СССР по сравнению с газом заводов Юга имеет большую плотность и меньшую теплоту сгорания, содержит больше N_2 и меньше H_2, что обусловлено неодинаковыми св-вами сырья для коксования

К г, выходящий из газосборников коксовых печей, наз прямым В нем помимо H_2, CH_4, CO, CO_2, N_2, O_2, непредельных углеводородов, а также небольших кол-в оксидов азота, соединений Ge и др содержатся (в г/м³)

Вода	250 450
Кам уг смола	100–120
Ароматич углеводороды	40–50
NH_3	8 13
H_2S	5–30
HCN	0 5 2 5
Пиридиновые основания	0 4–0 6
Орг соединения серы	0 2 0,7

В газосборниках и далее в трубчатых холодильниках прямой К г охлаждают, при этом конденсируются смолистые в-ва и *аммиачная вода*, к-рые отделяют от газа отстаиванием и направляют на переработку (см *Каменноугольная смола*) Газ, освобожденный от смолы и воды, очищают от NH_3 и H_2S, поглотительным маслом (кам -уг или соляровым) улавливают сырой бензол, действием H_2SO_4 – пиридиновые основания и т д Газ, прошедший через конденсационную и улавливающую аппаратуру, наз обратным Из 1 т сухой угольной шихты получают 140–150 кг или 340–350 м³ газа

К г взрывоопасен (КПВ от 6 до 30%) и токсичен ПДК его отдельных компонентов не должна превышать (в мг/м³) 300 CH_4, 50 C_mH_n, 5 C_6H_6, 20 CO, 10 H_2S, 0,3 HCN, 0,3 C_6H_5OH, 5 C_5H_5N

К г – топливо для пром печей (коксовых, мартеновских, доменных и др), коммунально-бытовых и иных целей, источник ценных продуктов для хим пром-сти (водорода для синтеза NH_3, синтез-газа, этилбензола, метана и др) В зависимости от области применения качество К г нормируется стандартами и техн условиями Газ, используемый, напр , в черной металлургии, предварительно очищают от S (предельное содержание H_2S в газе для мартеновской выплавки стали не должно превышать 2,7–3,5 г/м³) В газе, поступающем на азотно-туковые заводы для выделения водорода, нормируется содержание H_2 (58–59% по объему), а также H_2S, NO, N_2, O_2, нафталина и др примесей В каждых 100 м³ газа, направляемого в сеть дальнего газоснабжения или для бытовых целей, содержание примесей не должно превышать (в г) нафталина 4–5, H_2S 0,15–0,20, NH_3 0,3, кроме того, в газе ограничивается также содержание цианистых соед , NO, H_2O и др

Из К г в расчете на 1 т угольной шихты получают (в % по массе) 1,5–1,7 H_2, 5,5–6,5 CH_4, 1,0–1,2 ароматич углеводородов, 1,20–1,25 олефинов, 2 6–2 8 CO В К г, вырабатываемом коксохим пром-стью СССР, потенциальные ресурсы водорода превышают 1 млн т/год, метана – 4 млн т/год, этилена – 0,5 млн т/год (1984)

Мировое произ-во К г составляет 140–150 млрд м³/год

Лит Справочник коксохимика, под ред А К Шейкова т 3, М , 1966 Литвиненко М С Химические продукты коксования (Производство и использование), К , 1974 *М С Литвиненко*

КОКСОХИМИЯ, область знаний о составе, строении, хим св вах каменных углей (см *Углехимия*) и коксохим произ ве – переработке их методом *коксования*

Коксохим произ-во – совокупность след последоват операций подготовка углей к коксованию (обогащение, дробление смешение, сушка), коксование смеси углей (т наз угольной шихты), улавливание и переработка образующихся летучих в в, выгрузка, охлаждение и грохочение твердого остатка – кокса Предприятия по произ ву кокса и хим продуктов коксования объединены в подотрасль черной металлургии – коксохим пром-сть, к-рая представляет собой одну из наиб крупных отраслей совр индустрии Коксохим заводы (наряду с тепловыми электростанциями) – гл потребители каменных углей в 1987 более 500 млн т мировой добычи предназначалось для коксования, в СССР – более $^1/_4$ добычи углей в стране Осн виды коксохим продукции (в % по массе) *кокс каменноугольный* 76–78, *коксовый газ* 14–15, разл хим продукты (см ниже) 5–6

Кам -уг кокс применяют гл обр в доменном (более 80% общей выработки) и литейном (8–14%) произ-вах, а также для др целей (6–12%) Самые крупные производители кокса – СССР (22–23% мировой выработки), Япония, США и ФРГ Коксовый газ и хим продукты коксования на базе каменных углей используют более чем в 70 отраслях и подотраслях народного хозяйства нашей страны Осн потребители (в %) хим пром-сть 35, цветная металлургия 30, с х-во более 20, строит индустрия и железнодорожный транспорт ок 12

В хим пром-сти и др отраслях народного хозяйства применяют след продукты коксования H_2, CH_4, NH_3, этилен, бензол, толуол, ксилолы и мезитилен, сольвент, нафталин, фенол, крезолы, ксиленолы, пиридин, метилпиридины, диметилпиридины, S, NaSCN, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2SO_4$, карбазол, антрацен, аценафтен, пирен, флуорен, дифенилоксид, кумароно-инденовые смолы, кам -уг масла (напр , антраценовое и поглотительное), пек и др Эти в-ва служат исходным сырьем для получения азотных удобрений, базовых продуктов (синтетич фенола, этилбензола и циклогексана) в произ-ве полимеров, фталевого и малеинового ангидридов, промежут продуктов для анилинокрасочной пром-сти, связующих в произ-вах электродов, шпалопропиточного масла, строит материалов (напр , кислотостойких плиток для полов, линолеума, огнеупоров), выработки техн углерода (сажи), пестицидов (напр , коллоидной серы), синтетич моющих ср-в, лек препаратов, витаминов и т п

Первостепенное значение продуктов коксования как сырьевой базы для хим и др отраслей пром-сти обусловливается крупными масштабами коксохим произ-ва, широким ассортиментом выпускаемой коксохим предприятиями хим продукции и в ряде случаев ее уникальностью Мировое произ-во важнейших продуктов коксования составляет (1987, в млн т) кокса ок 380, кам -уг смолы 17, коксового газа 58–62 (140–150 млрд м³), бензола 3, кам -уг пека 2–8, нафталина 1

Становление и развитие К связано с ростом черной металлургии В России произ-во кокса началось в Донбассе в 80-х гг 19 в За годы Советской власти создана мощная коксохим индустрия, к-рая с 1960 по произ-ву кокса и техн оснащенности занимает 1-е место в мире

Развитие коксования углей в СССР сопровождается ростом концентрации произ-ва и увеличением единичной мощности агрегатов В 1980 не менее 87% всей продукции кокса против 80% в 1971 получалось на заводах с объемом выработки св 2 млн т/год Средний объем произ-ва кокса на одном коксохим предприятии СССР в 1980 составил не менее 2,7 млн т, что превышает этот показатель для США, Японии и ФРГ соотв в 2,2, 1,8 и 2,7 раза Более половины кокса в СССР вырабатывается в большеемких коксовых батареях с горизонтальными печными камерами от 30 до 41,6 м³ Создание таких батарей дало возможность значительно увеличить производительность труда с одноврем

снижением уд. капитальных затрат на стр-во. Эти батареи в сочетании с бездымной загрузкой угольной шихты в коксовые печи и установками сухого тушения кокса изменили облик коксохим. предприятия. Укрупнились угольные и газовые потоки, возросли мощности агрегатов во всех цехах, в т. ч. в химических. Возникли мощные цехи по централизов. переработке кам.-уг. смолы и сырого бензола.

В СССР осуществлены рациональные формы комбинирования коксохим. предприятий с металлургич. и хим. заводами с целью комплексного и полного использования всех продуктов коксования. Наиб. тесно связана К. с черной металлургией – оси потребителем кокса и коксового газа. Характерная особенность развития хим. произ-в на базе коксования каменных углей в послевоенный период – последоват. углубление комплексной переработки сырья и получение продуктов более высокого качества. Если в 1959–65 ок. 65% вводимых объектов представляли собой цехи по улавливанию продуктов из коксового газа, то в 1966–70 были пущены в эксплуатацию гл. обр. цехи и установки по произ-ву ранее не вырабатывавшихся продуктов, напр. мезитилена, NH_4SCN, антрацена, фталевого ангидрида.

Коксохим. продукты все шире используют в произ-вах пластмасс, хим. волокон и др. полимерных материалов. Эти потребители предъявляют повыш. требования к качеству коксохим. сырья. Выпуск продукции улучшенного качества и расширенного ассортимента при одноврем. повышении производительности труда и рентабельности коксохим. произ-ва вызывает необходимость его дальнейшей концентрации. Напр., значит. распространение получила централизация переработки кам.-уг. смолы и сырого бензола с применением более дорогих, но и более совершенных методов разделения и очистки исходных продуктов.

Перспективы развития коксохим. произ-ва определяются гл. обр. намечаемым объемом выработки и направлениями научно-техн. прогресса в черной металлургии. Доменный процесс остается осн. способом выплавки чугуна и, следовательно, кокс сохранит свое значение как источник тепла, восстановитель железных руд и разрыхлитель шихтовых материалов.

В кон. 70-х – нач. 80-х гг. 20 в. наметился дефицит хорошо спекающихся углей для произ-ва доменного кокса. Поэтому возникла проблема привлечения для коксования больших ресурсов слабоспекающихся углей. Одновременно повысились требования к качеству кокса, к защите окружающей среды от вредных выбросов, к уровню механизации и автоматизации технол. процессов. Решение указанных проблем возможно только на основе применения прогрессивных методов получения формованного металлургич. кокса, произ-ва спец. видов кокса в кольцевых и вертикальных коксовых печах, а также путем совершенствования (термич. обработка и уплотнение угольной шихты) существующей технологии слоевого коксования.

Увеличение производительности доменных печей и снижение уд. расхода кокса (в расчете на 1 т чугуна) на 30% м. б. достигнуто при вдувании в печи т. наз. восстановит. газа, содержащего в осн. CO и H_2 (получается конверсией коксового газа на коксе, поступающем с установок сухого тушения).

Лит. Справочник коксохимика, под ред. А. К. Шелкова, т. 1–6, М., 1964–66, Литвиненко М. С., Химические продукты коксования (Производство и использование), К., 1974. Скчяр М. Г., Интенсификация коксования и качество кокса, М., 1976, его же, Физико-химические основы спекания углей, М., 1984.

М. С. Литвиненко

КОКСУЕМОСТЬ УГЛЕЙ, см. *Каменные угли.*

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ, р-ции, в ходе к-рых концентрации промежут. соединений и скорость р-ции испытывают колебания. Колебания м. б. периодическими, в этом случае значения $c(t)$ колеблющихся концентраций (t – время) можно представить рядом Фурье:

$$c(t) = \sum_{n=0}^{\infty} [a_n \sin(n\omega t) + b_n \cos(n\omega t)] = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{in\omega t}, \quad (1)$$

где a_n, b_n – коэффициенты разложения ф-ции $c(t)$ в ряд (амплитуды отдельных гармоник. компонент), A_n – комплексные амплитуды, ω – частота колебаний (i – мнимая единица). В общем случае амплитуды и частоты колебаний могут изменяться во времени (колебания затухающие, нарастающие, модулированные). Колебания концентраций промежут. соед. могут быть непериодическими или иметь непрерывный спектр.

Колебания концентраций промежут. соед. – относительно редкое явление, наблюдаемое в ходе нек-рых сложных р-ций. Элементарные хим. р-ции являются релаксац. процессами, обеспечивающими монотонное приближение реагирующей системы к состоянию термодинамич. равновесия. Для возникновения колебаний в ходе гомог. изотермич. р-ции необходимо наличие промежут. соед. и взаимодействие между ними. В *открытых системах* существуют стационарные состояния, в к-рых концентрация $c(i)$ i-го промежут. соед. не зависит от времени ($c_i = c_i^0$). При небольших отклонениях системы от стационарного состояния изменение c_i описывается суммой экспонент с комплексными показателями:

$$c_i = c_i^0 + \sum_{i=1}^{n} a_i e^{\lambda_i t}. \quad (2)$$

Величины $\lambda_i = \gamma_i + i\omega_i$ наз. характеристич. числами. В неколебат. устойчивых системах λ_i отрицательны и действительны ($\gamma_i < 0$, $\omega_i = 0$). В этих случаях обычно вместо λ_i используют времена релаксации $\tau_i = 1/\lambda_i$. Если стационарное состояние достаточно близко к состоянию термодинамич. равновесия (выполняются соотношения взаимности Онсагера, см. *Термодинамика необратимых процессов*), то все λ_i действительны и отрицательны (теорема Пригожина). В этом случае система приближается к стационарному состоянию без колебаний. В сильно неравновесных системах λ_i могут стать комплексными числами, что соответствует появлению колебаний около стационарного состояния. При определенных значениях параметров сильно неравновесной системы (концентраций исходных реагентов, т-ры, давления и т. д.) стационарное состояние может потерять устойчивость. Потеря устойчивости стационарного состояния является частным случаем бифуркации, т. е. изменения при определенном (бифуркационном) значении к.-л. параметра числа или типа разл. кинетич. режимов системы. Имеется два простейших случая бифуркации устойчивого стационарного состояния. В первом случае одно λ_i становится положительным. При этом в точке бифуркации ($\lambda_i = 0$) исходно устойчивое состояние становится неустойчивым или сливается с неустойчивым стационарным состоянием и исчезает, а система переходит в новое устойчивое состояние. В пространстве параметров в окрестности этой бифуркации существует область, где система обладает по крайней мере тремя стационарными состояниями, из к-рых два устойчивы, а одно неустойчиво. Во втором случае действит. часть одной пары комплексных характеристич. чисел становится положительной. При этом в окрестности потерявшего устойчивость стационарного состояния возникают устойчивые колебания. После прохождения точки бифуркации при дальнейшем изменении параметра количеств. характеристики колебаний (частота, амплитуда и т. д.) могут сильно меняться, но качеств. тип поведения системы сохраняется.

В хим. системах неустойчивости могут возникать в результате ускорения р-ции ее продуктами или др. видов автокатализа, субстратного или перекрестного ингибирования (см. *Ингибиторы*), конкуренции исходных в-в за промежут. соед. и т. п. В неизотермич. системах причиной неустойчивости может служить самоускорение экзотермич. стадий р-ции, а в электрохим. р-циях экспоненциальная зависимость скорости р-ции от поляризации электродов. Появление простейших неустойчивостей и соответствующих кинетич. состояний системы удобно пояснить на примере ферментативной р-ции с двумя

субстратами S_1 и S_2, один из к-рых, напр. S_1, ингибирует фермент E:

$$S_{01} \rightleftarrows S_1 \qquad S_{02} \rightleftarrows S_2$$
$$S_1 + E_1 \rightleftarrows S_1E$$
$$S_1E + S_2 \rightleftarrows S_1S_2E \rightarrow P$$
$$S_1E + S_1 \rightleftarrows S_1S_1E$$

Субстраты S_1 и S_2 могут поступать в систему извне (напр., за счет притока в проточном реакторе или путем диффузии через мембрану) или образовываться в результате медленных гомог. р-ций $S_{0i} \rightleftarrows S_i (i = 1,2)$; так же происходит удаление продукта P, не влияющего на ход р-ции. S_1E, S_1S_2E и S_1S_1E – фермент-субстратные комплексы; ингибирование фермента происходит из-за образования неактивного комплекса S_1S_1E. В этой системе имеется 6 динамич. переменных: концентрации субстратов $[S_1]$ и $[S_2]$, фермента $[E]$ и разл. форм фермент-субстратных комплексов, причем $[E] + [S_2E] + [S_1S_2E] + [S_1S_1E] = e$ – полная концентрация фермента. Обычно $e \ll [S_1]$ и $e \ll [S_2]$, поэтому можно применить *квазистационарности приближение* и представить концентрации фермент-субстратных комплексов как алгебраич. ф-ции концентраций субстратов. В результате поведение системы можно описать двумя дифференц. ур-ниями относительно $[S_1]$ и $[S_2]$. Удобно использовать безразмерные переменные $\sigma_1 = [S_1]/K_1$ и $\sigma_2 = [S_2]/K_2$ (K_1 и K_2 – константы Михаэлиса), параметры α_1 и α_2 – скорости поступления субстратов, а также безразмерные комбинации констант скорости элементарных стадий ε, β, γ, δ, $\varkappa$ и безразмерное время τ. Тогда дифференц. ур-ния принимают вид:

$$\varepsilon \frac{d\sigma_1}{d\tau} = \alpha_1(1 - \beta\sigma_1) - \nu, \qquad (3.1)$$

$$\frac{d\sigma_2}{d\tau} = \alpha_2(1 - \sigma_2) - \nu, \qquad (3.2)$$

где $\nu = \dfrac{\sigma_1\sigma_2}{1 + \sigma_1 + \gamma\sigma_2 + \delta\sigma_1\sigma_2 + \varkappa\sigma_1^2}$.

Рассмотрим случай, когда эта система имеет два устойчивых стационарных состояния – бистабильную систему, или триггер. Если $\alpha_2 \gg \alpha_1/\varepsilon$, т. е. скорость р-ции $S_{02} \rightleftarrows S_2$ очень велика по сравнению со скоростью р-ции $S_{01} \rightleftarrows S_1$ и скоростью ферментативной р-ции, то $[S_2]$ постоянна и равна $[S_{02}]$. В этом случае поведение системы описывается только одним ур-нием (3.1). Зависимости $d\sigma_1/d\tau$ от σ_1 при разных значениях α_1 показаны на рис. 1, *а*. Пунктирные кривые соответствуют бифуркац. значениям параметра $\alpha - \alpha_1'$ и α_1'', а кривые, заключенные между ними, трижды пересекают ось абсцисс. Точки пересечения соответствуют стационарным состояниям σ_1^{01}, σ_1^{02} и σ_1^{03}, среднее из к-рых σ_1^{02} неустойчиво и разделяет области притяжения устойчивых состояний σ_1^{01} и σ_1^{03}. На кривой зависимости стационарной концентрации σ_1^0 от α_1 (рис. 1, *б*) область с тремя стационарными состояниями лежит в интервале (α_1', α_1''). При прямом и обратном медленном изменении параметра α_1 происходит движение системы по различным траекториям, т. е. гистерезис. Следует отметить, что описанную бистабильность можно получить в системе с односубстратной р-цией, к-рая ведет себя аналогично двухсубстратной р-ции с фиксир. концентрацией одного из субстратов.

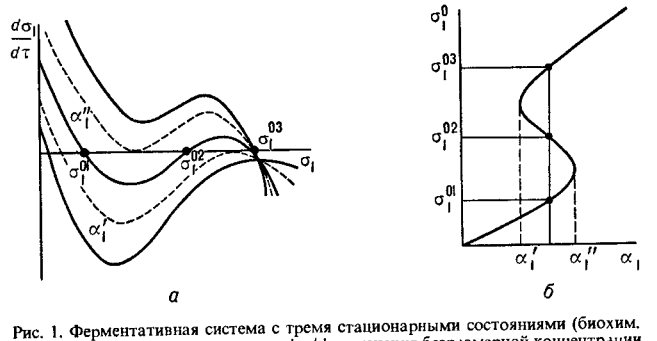


Рис. 1. Ферментативная система с тремя стационарными состояниями (биохим. триггер) *а* зависимость скорости $d\sigma_1/d\tau$ изменения безразмерной концентрации субстрата S_1 от ее значения (σ_1) при разл скоростях (α_1) поступления субстрата, пунктиром обозначены кривые, соответствующие бифуркац значениям α_1' и α_1'', *б* – зависимость стационарных значений σ_1^0 от α_1; σ_1^{01} и σ_1^{03} устойчивые, σ_1^{02} неустойчивое стационарные состояния.

Чтобы система с одной переменной и бистабильностью стала колебательной, нужно превратить параметр в медленную переменную. В ферментативной системе с двумя субстратами таким параметром, естественно, является концентрация второго субстрата σ_2. В этом случае для описания системы нужно использовать оба ур-ния (3). Относительные изменения концентрации $S_2(\Delta[S_2]/[S_2])$ будут медленными по сравнению с относительными изменениями S_1, если $[S_2] \gg [S_1]$. При переходе к безразмерным параметрам это условие принимает след. вид: $\alpha_1 \approx \alpha_2 \approx 1$, $\varepsilon \ll 1$. На фазовой плоскости с координатами σ_1, σ_2 поведение системы качественно определяется взаимным расположением нуль-изоклин – кривых, на к-рых производные $d\sigma_1/d\tau$ и $d\sigma_2/d\tau$ равны 0 (рис. 2, *а*). Точки пересечения нуль-изоклин соответствуют стационарным состояниям системы. Пунктиром показано положение нуль-изоклины $d\sigma_1/d\tau = 0$ при бифуркации, сопровождающейся возникновением устойчивых колебаний (автоколебаний) малой амплитуды. Этим колебаниям соответствует замкнутая траектория движения системы – т. наз. предельный цикл. Сплошными линиями показаны нуль-изоклины в ситуации, далекой от бифуркации, когда единственное стационарное состояние системы (точка *O* на рис. 2, *а*) сильно неустойчиво и окружено предельным циклом *ABCD*. Движению системы по этому предельному циклу соответствуют автоколебания концентраций σ_1 и σ_2 с большой амплитудой (см. рис. 2, *б*).

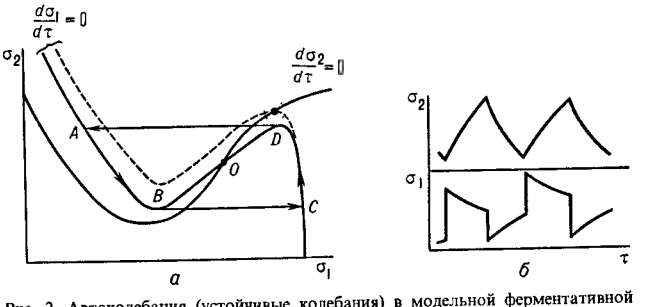


Рис 2 Автоколебания (устойчивые колебания) в модельной ферментативной системе: *а* – фазовая плоскость в координатах $\sigma_1 - \sigma_2$ с нуль-изоклинами $d\sigma_1/d\tau = 0$, $d\sigma_2/d\tau = 0$, пунктиром показано положение нуль-изоклины $d\sigma_1/d\tau = 0$, соответствующее колебат бифуркации, и малый предельный цикл, окружающий потерявшее устойчивость стационарное состояние *O*, *ABCD* большой предельный цикл; *б* – автоколебания концентраций σ_1 и σ_2, соответствующие большому предельному циклу *ABCD*

В ходе К. р. наблюдались периодич. колебания разл. формы: синусоидальные, пилообразные, прямоугольные и т. д.; модулированные, квазипериодические и стохастические. Периоды большинства К. р. лежат в диапазоне от долей секунды до десятков минут. К жидкофазным К. р. относятся, напр., диспропорционирование H_2O_2 и $S_2O_4^{2-}$, окисление разл. в-в галогенкислородными соед., окисление углеводородов и сульфидов кислородом. Хорошо изучена *Белоусова – Жаботинского реакция*, идущая в водном р-ре, где $HBrO_3$ при катализе ионами металлов переменной валентности окисляет разл. орг. соед., в частности малоновую к-ту.

Газофазные К. р. обнаружены и исследованы при окислении паров фосфора, углеводородов, CO и др. соединений. Во всех случаях существенны как объемные стадии р-ции, так и обрыв и зарождение цепей на стенках реактора, а также ускорение р-ций за счет разогрева системы в результате

экзотермич. стадий (тепловой автокатализ). Возможны чисто термокинетич. автоколебания, когда тепловой автокатализ является единств. причиной неустойчивости. Простейшая модель термокинетич. колебаний в проточном реакторе имеет вид: $B_0 \to B \to P + Q$. Здесь в-во B поступает в проточный реактор идеального смешения, где происходит мономолекулярная экзотермич. р-ция распада; выделяющееся тепло отводится через стенку реактора. Кинетика этой р-ции описывается двумя дифференц. ур-ниями относительно концентрации B и т-ры T внутри реактора:

$$d[B]/dt = k([B_0] - [B]) - A\exp(-E/RT)[B],$$

$$dT/dt = \frac{1}{C_p\rho}[QA\exp(-E/RT)[B] + h(T_0 - T)],$$

где $[B_0]$ – приведенная концентрация на входе в реактор, T_0 – т-ра стенки реактора, k – коэф. скорости обновления реакц. смеси в реакторе, h – коэф. скорости теплообмена, Q – тепловой эффект р-ции, C_p – теплоемкость при постоянном давлении, ρ – плотность, E и A – энергии активации и предэкспоненциальный множитель р-ции соотв., R – газовая постоянная. В этой системе саморазогрев ускоряет р-цию, что приводит к исчерпанию B в реакторе и замедлению р-ции; затем концентрация B растет вследствие его поступления в реактор и цикл повторяется.

Гетерог. К. р. имеют место при окислении CO, H_2, NH_3, C_2H_4, CH_3OH на катализаторах платиновой группы. Часто колебания наблюдаются при растворении или осаждении металлов на границе металл – раствор. Обычно эти К. р. связаны с электрохим. р-циями образования новой фазы. На рис. 3, *а–е* показаны примеры различных авто-

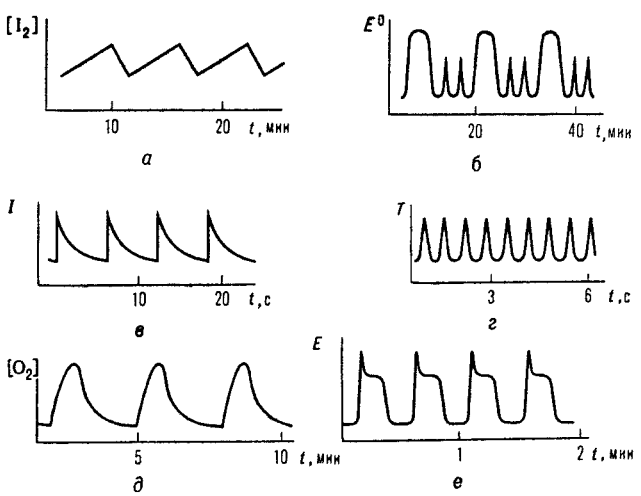


Рис. 3. Автоколебания в разл. хим. системах: *а* колебания концентрации I_2 при разложении H_2O_2 в присут. IO_3^-; *б* колебания окислит.-восстановит. потенциала E^0 р-ра при окислении $S_2O_3^{2-}$ хлоритом; *в* колебания интенсивности I хемилюминесценции при газофазном окислении CO; *г* колебания т-ры ΔT^0 при газофазном окислении CH_3CHO; *д* – колебания конц. O_2 при окислении H_2 на Ni; *е* колебания электродного потенциала E при растворении Fe в HNO_3.

колебат. хим. систем. К. р. может протекать и в распределенной системе, где имеется диффузионная связь между отдельными элементами пространства, напр. при р-циях в тонком слое неперемешиваемой жидкости. В таких случаях возникают бегущие концентрац. волны.

Колебания могут возникать при работе проточных реакторов (напр., при полимеризации этилена, окислении CO). Обычно они вредны, снижают однородность продукта, приводят к аварийным ситуациям. Однако в ряде случаев проведение р-ции в колебат. режиме может быть полезным. Напр., средняя скорость каталитич. окисления SO_2 на V_2O_5 возрастает в колебат. режиме на 15%; в ряде процессов полимеризации в результате колебаний скорости подачи мономера снижается полидисперсность продукта.

К. р. лежат в основе ряда важнейших биол. процессов: генерации биоритмов, мышечного сокращения и т. д. Важнейшая биол. К. р. – генерация нервных импульсов, вызываемая изменением проницаемости трансмембранных ионпроводящих каналов.

Лит.: Жаботинский А. М., Концентрационные автоколебания, М., 1974; Вольтер Б. В., Сальников И. Е., Устойчивость режимов работы химических реакторов, М., 1981; Полак Л. С., Михайлов А. С., Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах, М., 1983; Гарел Д., Гарел О., Колебательные химические реакции, пер. с англ., М., 1986; Колебания и бегущие волны в химических системах, под ред. Р. Дж. Филда и М. Бергера, пер. с англ., М., 1987. *А. М. Жаботинский.*

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ, мол. спектры, обусловленные квантовыми переходами между колебат. уровнями энергии молекул. Экспериментально наблюдаются как ИК спектры поглощения и спектры комбинац. рассеяния (КР); диапазон волновых чисел $\sim 10-4000$ см$^{-1}$ (частоты колебат. переходов $3\cdot10^{11}-10^{14}$ Гц). Колебат. уровни энергии определяются квантованием колебат. движения атомных ядер.

Двухатомные молекулы. В простейшем случае двухатомную молекулу представляют моделью двух взаимодействующих точечных масс m_1 и m_2 с равновесным расстоянием r_e между ними (длина связи), а колебат. движение ядер считается гармоническим и описывается единств. координатой $q = r - r_e$, где r – текущее межъядерное расстояние. Зависимость потенциальной энергии колебат. движения V от q определяют в приближении гармонич. осциллятора [колеблющаяся материальная точка с приведенной массой $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2)$] как ф-цию $V = {}^1/_2(K_eq^2)$, где $K_e = (d^2V/dq^2)_{q=0}$ – гармонич. силовая постоянная

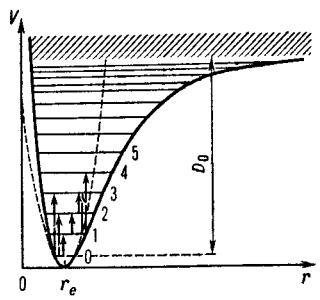


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии V гармонич. осциллятора (пунктирная кривая) и реальной двухатомной молекулы (сплошная кривая) от межъядерного расстояния r (r_e равновесное значение r); горизонтальными прямыми линиями показаны колебат. уровни (0, 1, 2, ... значения колебат. квантового числа), вертикальными стрелками – нек-рые колебат. переходы; D_0 – энергия диссоциации молекулы; заштрихованная область отвечает сплошному спектру.

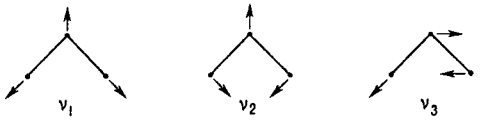
молекулы (пунктирная кривая на рис. 1). Согласно классич. механике, частота гармонич. колебаний $\nu = {}^1/_2\pi\sqrt{K_e/\mu}$. Квантовомех. рассмотрение такой системы дает дискретную последовательность равноотстоящих уровней энергии $E(v) = h\nu_e(v + {}^1/_2)$, где $v = 0, 1, 2, 3, \ldots$ – колебательное квантовое число, ν_e – гармонич. колебательная постоянная молекулы (h – постоянная Планка). При переходе между соседними уровнями, согласно правилу отбора $\Delta v = 1$, поглощается фотон с энергией $h\nu = \Delta E = E(v + 1) - E(v) = h\nu_e(v + 1 + {}^1/_2) - h\nu_e(v + {}^1/_2) = h\nu_e$, т.е. частота перехода между двумя любыми соседними уровнями всегда одна и та же, причем совпадает с классич. частотой гармонич. колебаний. Поэтому ν_e наз. также гармонич. частотой.

Для реальных молекул кривая потенциальной энергии не является указанной квадратичной ф-цией q, т.е. параболой. Колебат. уровни все более сближаются по мере приближения к пределу диссоциации молекулы и для модели ангармонич. осциллятора описываются ур-нием: $E(v) = h[\nu_e(v + {}^1/_2) - X_1(v + {}^1/_2)^2]$, где X_1 – первая постоянная

ангармоничности. Частота перехода между соседними уровнями не остается постоянной, и, кроме того, возможны переходы, отвечающие правилам отбора $\Delta v = 2, 3, \ldots$. Частота перехода с уровня $v = 0$ на уровень $v = 1$ наз. основной, или фундаментальной, частотой, переходы с уровня $v = 0$ на уровни $v > 1$ дают обертонные частоты, а переходы с уровней $v > 0$ – т. наз. горячие частоты.

В ИК спектре поглощения двухатомных молекул колебат. частоты наблюдаются только у гетероядерных молекул (HCl, NO, CO и т. п.), причем правила отбора определяются изменением их электрич. *дипольного момента* при колебаниях. В спектрах КР колебат. частоты наблюдаются для любых двухатомных молекул, как гомоядерных, так и гетероядерных (N_2, O_2, CN и т. п.), т. к. для таких спектров правила отбора определяются изменением *поляризуемости* молекул при колебаниях. Определяемые из К. с. гармонич. постоянные K_e и ν_e, постоянные ангармоничности, а также энергия диссоциации D_0 – важные характеристики молекулы, необходимые, в частности, для термохим. расчетов. Изучение колебательно-вращат. спектров газов и паров позволяет определять вращат. постоянные B_v (см. *Вращательные спектры*), моменты инерции и межъядерные расстояния двухатомных молекул.

Многоатомные молекулы рассматривают как системы связанных точечных масс. Колебат. движение ядер относительно равновесных положений при неподвижном центре масс в отсутствие вращения молекулы как целого описывают обычно с использованием т. наз. внутр. естеств. координат q_i, выбираемых как изменения длин связей, валентных и двугранных углов пространств. модели молекулы. У молекулы, состоящей из N атомов, имеется $n = 3N - 6$ (у линейной молекулы $3N - 5$) колебат. степеней свободы. В пространстве естеств. координат q_i сложное колебат. движение ядер можно представить n отдельными колебаниями, каждое с определенной частотой ν_k (k принимает значения от 1 до n), с к-рой меняются все естеств. координаты q_i при определенных для данного колебания амплитудах q_i^0 и фазах. Такие колебания наз. нормальными. Напр., трехатомная линейная молекула AX_2 имеет три нормальных колебания:



Колебание ν_1 наз. симметричным валентным колебанием (растяжения связей), ν_2 – деформационным колебанием (изменение валентного угла), ν_3 антисимметричным валентным колебанием. В более сложных молекулах встречаются и др. нормальные колебания (изменения двугранных углов, крутильные колебания, пульсации циклов и т. п.).

Квантование колебат. энергии многоатомной молекулы в приближении многомерного гармонич. осциллятора приводит к след. системе колебат. уровней энергии:

$$E(v_1, v_2, v_3, \ldots, v_n) = h \sum_{k=1}^{n} \nu_{ek}\left(v_k + \frac{d_k}{2}\right),$$

где ν_{ek} – гармонич. колебат. постоянные, v_k – колебат. квантовые числа, d_k – степень вырождения уровня энергии по k-му колебат. квантовому числу. Осн. частоты в К. с. обусловлены переходами с нулевого уровня [все $v_k = 0$, колебат. энергия $E\ (0, 0, \ldots, 0) = h \sum_{k=1}^{n} \nu_{ek}/2$] на уровни, характеризуемые такими наборами квантовых чисел v_k, в к-рых только одно из них равно 1, а все остальные равны 0. Как и в случае двухатомных молекул, в ангармонич. приближении возможны также обертонные и «горячие» переходы и, кроме того, т. наз. комбинированные, или составные, переходы с участием уровней, для к-рых отличны от нуля два или более из квантовых чисел v_k (рис. 2).

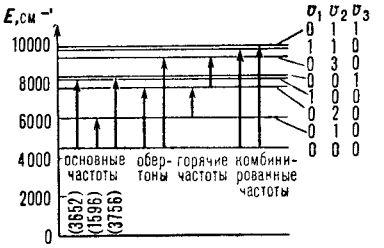


Рис. 2. Система колебат. термов E/hc (см$^{-1}$; c – скорость света) молекулы H_2O и некрые переходы; v_1, v_2, v_3 – колебат. квантовые числа.

Интерпретация и применение. К. с. многоатомных молекул отличаются высокой специфичностью и представляют сложную картину, хотя общее число экспериментально наблюдаемых полос м. б. существенно меньше возможного их числа, теоретически отвечающего предсказываемому набору уровней. Обычно осн. частотам соответствуют более интенсивные полосы в К. с. Правила отбора и вероятность переходов в ИК и КР спектрах различны, т. к. связаны соотв. с изменениями электрич. дипольного момента и поляризуемости молекулы при каждом нормальном колебании. Поэтому появление и интенсивность полос в ИК и КР спектрах по-разному зависит от типа симметрии колебаний (отношения конфигураций молекулы, возникающих в результате колебаний ядер, к операциям симметрии, характеризующим ее равновесную конфигурацию). Нек-рые из полос К. с. могут наблюдаться только в ИК или только в КР спектре, другие – с разной интенсивностью в обоих спектрах, а нек-рые вообще экспериментально не наблюдаются. Так, для молекул, не обладающих симметрией или имеющих низкую симметрию без центра инверсии, все осн. частоты наблюдаются с разной интенсивностью в обоих спектрах, у молекул с центром инверсии ни одна из наблюдаемых частот не повторяется в ИК и КР спектрах (правило альтернативного запрета); нек-рые из частот могут отсутствовать в обоих спектрах. Поэтому важнейшее из применений К. с. – определение симметрии молекулы из сопоставления ИК и КР спектров, наряду с использованием др. эксперим. данных. Задаваясь моделями молекулы с разной симметрией, можно заранее теоретически рассчитать для каждой из моделей, сколько частот в ИК и КР спектрах должно наблюдаться, и на основании сопоставления с эксперим. данными сделать соответствующий выбор модели.

Хотя каждое нормальное колебание, по определению, является колебат. движением всей молекулы, нек-рые из них, особенно у больших молекул, могут более всего затрагивать лишь к.-л. фрагмент молекулы. Амплитуды смещения ядер, не входящих в этот фрагмент, при таком нормальном колебании очень малы. На этом основана широко используемая в структурно-аналит. исследованиях концепция т. наз. групповых, или характеристических, частот: определенные функц. группы или фрагменты, повторяющиеся в молекулах разл. соед., характеризуются примерно одними и теми же частотами в К. с., по к-рым м. б. установлено их присутствие в молекуле данного в-ва (правда, не всегда с одинаково высокой степенью достоверности). Напр., для карбонильной группы характерна очень интенсивная полоса в ИК спектре поглощения в области $\sim 1700\ (\pm 50)$ см$^{-1}$, относящаяся к валентному колебанию $\rangle C{=}O$. Отсутствие полос поглощения в данной области спектра доказывает, что в молекуле исследуемого в-ва группы $\rangle C{=}O$ нет. В то же время наличие к.-л. полос в указанной области еще не является однозначным доказательством присутствия в молекуле карбонильной группы, т. к. в этой области могут случайно оказаться частоты других колебаний молекулы. Поэтому структурный анализ и определение конформаций по колебат. частотам функц.

групп должны опираться на неск. характеристич. частот, а предполагаемая структура молекулы должна подтверждаться данными др. методов (см *Структурная химия*). Существуют справочники, содержащие многочисл. структурно-спектральные корреляции; имеются также банки данных и соответствующие программы для информационно-поисковых систем и структурно-аналит. исследований с использованием ЭВМ.

Правильной интерпретации К. с. помогает изотопич. замещение атомов, приводящее к изменению колебат. частот. Так, замена водорода на дейтерий приводит к уменьшению частоты валентного колебания X—H примерно в 1,4 раза. При изотопич. замещении силовые постоянные молекулы K_e сохраняются. Существует ряд изотопич. правил, позволяющих относить наблюдаемые колебат. частоты к тому или иному типу симметрии колебаний, функц. группам и т. д.

Модельные расчеты К. с. (частот и интенсивностей полос) при заданных силовых постоянных, к-рые используют для определения структуры молекул, составляют прямую задачу колебат. спектроскопии. Необходимые для этого силовые постоянные и т. наз. электрооптич. параметры (дипольные моменты связей, компоненты тензора поляризуемости и др.) переносят из исследований близких по структуре молекул или получают решением обратной задачи, заключающейся в определении наборов силовых постоянных и электрооптич. параметров многоатомных молекул по наблюдаемым колебат. частотам, интенсивностям и др. эксперим. данным. Определение наборов фундаментальных частот К. с. необходимо для вычисления колебат. вкладов в термодинамич. ф-ции в-в. Эти данные используются в расчетах хим. равновесий и для моделирования технол. процессов.

К. с. позволяют изучать не только внутримол. динамику, но и *межмолекулярные взаимодействия*. Из них получают данные о пов-стях потенциальной энергии, внутр. вращении молекул, движениях атомов с большими амплитудами. По К. с. исследуют ассоциацию молекул и структуру комплексов разл. природы. К. с. зависят от агрегатного состояния в-ва, что позволяет получать информацию о структуре разл. конденсир. фаз. Частоты колебат переходов четко регистрируются для мол. форм с очень малым временем жизни (до 10^{-11} с), напр. для конформеров при высоте потенциального барьера в неск. кДж/моль. Поэтому К. с. применяют для исследования конформац. изомерии и быстро устанавливающихся равновесий.

Об использовании К. с. для количеств. анализа и др. целей, а также о совр. технике колебат. спектроскопии см. в ст. *Инфракрасная спектроскопия, Комбинационного рассеяния спектроскопия*.

Лит Вильсон Е, Дешиус Дж, Кросс П, Теория колебательных спектров молекул, пер с англ, М, 1960, Свердлов Л М, Ковнер М А, Крайнов Е П, Колебательные спектры многоатомных молекул, М, 1970, Колебания молекул, 2 изд, М, 1972. *Ю А Пентин*

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ, определение содержания (массы, концентрации и т. п.) или количеств. соотношений компонентов в анализируемом образце. Определяемыми компонентами м б. атомы, молекулы, изотопы, функц. группы, фазы и т п. (см. *Элементный анализ, Молекулярный анализ, Изотопный анализ, Органических веществ анализ, Фазовый анализ*)

Обычно К. а. основан на использовании зависимости доступных измерению физических св-в изучаемого объекта или продукта его преобразования от состава. Методика, или алгоритм проведения, К. а. подробно и в строгой последовательности регламентирует все стадии К. а.: отбор и подготовку пробы; переведение анализируемой части пробы в состояние, удобное для анализа; возбуждение и измерение аналит. сигнала – физ величины (оптич. плотности, интенсивности спектральной линии, высоты полярографич. волны, скорости счета импульсов в заданном канале гамма-спектрометра и т. д.), корреляционно связанной с содержанием определяемого компонента; построение градуировочной характеристики, описывающей эту связь; определение поправки контрольного опыта; расчет результата единичного определения; расчет результата анализа путем усреднения результатов единичных определений и др.

Большинство методов К. а. относятся к сравнительным (относительным), в к-рых градуировочную характеристику строят с использованием образцов сравнения. В абс. методах К. а. (напр., гравиметрии, кулонометрии) образцами сравнения не пользуются.

Большое значение имеют метрологич. характеристики – закон распределения результатов параллельных определений, границы интервала определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, погрешности анализа (см. *Метрология химического анализа*). За ниж. границу определяемых содержаний обычно принимают то миним. содержание, к-рое можно определить с заданной максимальной относит. случайной погрешностью δ_r для принятой доверительной вероятности P (обычно P = 0,95). При анализе в-в высокой чистоты часто задают $\delta_r = 0{,}66$.

По кол-ву в-ва, взятого для анализа, различают макрометоды (масса пробы более 0,1 г), полумикрометоды (0,01–0,1 г), микрометоды (0,001–0,01 г), субмикрометоды (0,1–1 мг) и ультрамикрометоды (менее 0,1 мг). Компоненты анализируемого в-ва по их относит. содержанию условно делят на основные (составляют 1–100% по массе), неосновные (0,01–1% по массе) и следовые, или примесные (менее 0,01% по массе).

При контроле технол. процессов, прир. среды и т. п. используют непрерывный автоматизир. К. а. Автоматизир. системы аналит. контроля (АСАК) могут входить в автоматизир. системы управления технологией произ-ва, в к-рых результаты К. а. используют для оперативного регулирования условий проведения технол. процессов. В АСАК возможен как периодич. отбор пробы, так и К. а. в-ва в потоке.

Тенденция развития К. а. – дальнейшая автоматизация с применением компьютеров и внедрение физ. методов, отличающихся экспрессностью, хорошими метрологич. характеристиками, высокой разрешающей способностью; такими методами можно определять одновременно неск. компонентов.

Лит Скуг Д, Уэст Д, Основы аналитической химии, пер с англ, т 1–2, М, 1979, Данцер К, Тан Э, Мольх Д, Аналитика Систематический обзор, пер с нем, М, 1981, Методы количественного органического элементного микроанализа, под ред Н Э Гельман, М, 1987 *Б Я Каплан*

КОЛЛАГЕ́Н (от греч. kólla – клей и -genḗs – рождающий, рожденный), фибриллярный белок, составляющий основу соединит. ткани животных (кожи, связок, сухожилий, костей, хрящей и др.) и обеспечивающий ее прочность.

К., или тропоколлаген, – наиб. распространенный белок животного мира; у млекопитающих во взрослом организме на его долю приходится почти 30% от всей массы белков. Молекула К. (мол. м. ок. 300 тыс., длина 300 нм, толщина 1,5 нм) имеет стержневидную структуру и состоит из трех т. наз. α-цепей (мол. м. ок. 100 тыс.), формирующих правозакрученную тройную спираль таким образом, что один виток спирали α-цепи содержит три аминокислотных остатка. Три α-цепи в свою очередь объединяются в структуру, слегка закрученную в правую спираль. Каждая α-цепь характеризуется высоким содержанием глицина, низким содержанием серосодержащих аминокислот и отсутствием триптофана. К. – один из немногих животных белков, содержащих остатки 3- и 4-гидроксипролина (HO—Pro), а также 5-гидроксилизина (HO—Lys); на них приходится ок. 21% от всех аминокислотных остатков. Уникальная особенность К. – многократно повторяющаяся последовательность в α-цепях триплетов аминокислот глицин—X—Y (X, Y – остаток любой α-аминокислоты, кроме глицина), создающая конформац. основу для спирализации α-цепей. Триплетная последовательность составляет ок. 90% всей α-цепи и расположена в ее центр. части; концевые участки представлены неспирализованными (не содержащими остаток глицина через каждые 2 аминокислоты) последовательностями (т. наз. телопептиды). Опи-

сано 5 основных и ок. 10 «минорных» типов К., различающихся по первичной структуре α-цепей.

К.–гликопротеин и в зависимости от источника содержит на 1000 аминокислотных остатков от 2 до 80 углеводных остатков (в осн. в виде моно- или дисахаридов), связаниых О-гликозидной связью с НО-группой НО—Lys. Моносахариды представлены D-галактозой, к-рая связана с остатком аминокислоты β-гликозидной связью. В дисахаридах D-глюкоза связана α-1 → 2-связью с D-галактозой.

Стабилизация молекулы К. осуществляется благодаря электростатич. и гидрофобным взаимод., а также водородными и ковалентными поперечными связями между α-цепями. Водородные связи образованы карбонильной группой и группами NH пептидной связи или НО-группой НО—Pro; возможны также связи с участием H_2O. Ковалентные связи между α-цепями (сшивки) образуются в результате альдольной конденсации остатков 2-амино-6-оксогексановой или 2-амино-5-гидрокси-6-оксогексановой к-т, к-рые образуются соотв. из остатков лизина или 5-гидроксилизина. Сшивки α-цепей соседних молекул К. осуществляются в результате образования альдиминов путем взаимод. остатков 6-оксогексановых к-т с группой NH_2 лизина или 5-гидроксилизина (см. *Модификация белков*). В К. обнаружены поперечные сшивки, связывающие 3 или 4 α-цепи соседних молекул.

Нативный К. плохо раств. в воде при pH ок. 7. При умеренном нагревании в водных р-рах К. денатурирует с разрывом нековалентных связей – α-цепи расплетаются, «плавятся» с образованием желатина. При ренатурации α-цепи могут образовывать димеры (β-частицы) или тримеры (γ-частицы), к-рые могут образовывать спираль.

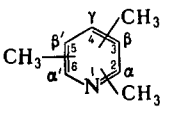
Внутриклеточным предшественником К. в организме является проколлаген (синтезируется в осн. в фибробластах, хондроцитах и др. клетках соединит. ткани), молекулы к-рого состоят из трех про-α-цепей с мол. м. 140 тыс. – 180 тыс. Эти цепи содержат на N- и С-концевых участках глобулярные (неспирализованные) последовательности (т. наз. пропептиды), отщепляющиеся при внеклеточном «созревании» К. В С-концевых пропептидах локализованы межцепьевые связи S—S, стабилизирующие молекулы проколлагена.

Биол. роль К. определяется его способностью образовывать упорядоченные надмолекулярные агрегаты фибриллы (волокна), к-рые выполняют главные опорномех. ф-ции в разл. типах соединит. ткани. Фибриллы состоят из повторяющихся тропоколлагеновых структур, уложенных вдоль волокна в виде параллельных пучков по типу «голова к хвосту». В параллельных рядах молекулы тропоколлагена сдвинуты относительно друг друга ступенчатым образом на одно и то же расстояние (64 нм). Этим объясняются характерные для фибрилл поперечные сшивки, к-рые повторяются с таким же периодом. Являясь одним из осн. компонентов межклеточного матрикса (в-во, заполняющее пространство между клетками) и образуя комплексы с его компонентами (протеогликанами и др.), К. участвует в межклеточном взаимод., оказывает влияние на подвижность клеток, морфогенез (формообразование) органов и тканей в процессе развития и роста организма. По мере старения организма поперечных сшивок в волокнах становится все больше, что приводит к увеличению хрупкости хрящей и сухожилий, делает более ломкими кости, понижает прозрачность хрусталика глаз.

Получаемый из К. желатин (он легко образует студни) используют в пищ. пром-сти, при изготовлении фотографич. материалов, как среду для культивирования микроорганизмов в микробиологии. Нарушение структуры и ф-ции К.–ключевое звено ряда заболеваний соединит. ткани (т. наз. коллагеновых болезней).

Лит Мазуров В И, Биохимия коллагеновых белков, М, 1974, Никитин В Н, Перский Е Э, Утевская Л А, Возрастная и эволюционная биохимия коллагеновых структур, К, 1977, Ленинджер А, Основы биохимии, пер с англ, т 1, М, 1985, с 176 79, Biochemistry of collagen, ed by G N Ramachandran, A H Reddi, N Y L, 1976; Cell biology of extracellular matrix, ed by E D Hay, N Y L, 1983
А Е Берман

КОЛЛИДИ́НЫ (триметилпиридины), мол. м. 121,18, соед. ф-лы I.



I

Бесцв. жидкости (см. табл.) с запахом пиридина, хорошо раств. в орг. р-рителях, хуже – в воде; pK_a 7,4–7,6. Образуют соли с сильными к-тами, комплексы с к-тами Льюиса, четвертичные соли с алкилгалогенидами, N-оксиды при действии надкислот. Гидрируются в присут. Pt, Ni или восстанавливаются Na в спирте до алкилпиперидинов. Окисляются сильными окислителями в ди- или трипиридинкарбоновые к-ты; в условиях окислит. аммонолиза превращ. в нитрилы. К. легче подвергаются электроф. замещению, чем пиридин и его монометилпроизводные – пиколины. По метильным группам в положении 2 или 4 К. реагируют с альдегидами и нитрозосоединениями, окисляются в присут. SeO_2 до альдегидов, при действии $NaNH_2$ или C_6H_5Li образуют металлоорг. соединения (см. *Пиколины*).

СВОЙСТВА КОЛЛИДИНОВ

Соединение	Т кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Т пл пикрата, °С
2,3,4-Триметилпиридин	192 193	0,9543	1,5150	164,5
2,3,5-Триметилпиридин	185 185,8	0,9310	1,5057[г]	184,5 185,7
2,3,6-Триметилпиридин	176–178[а]	0,9220	1,5040	147,4 148.4
2,4,5-Триметилпиридин	188	0,9330	1,5057[г]	161,0
2,4,6-Триметилпиридин	170,4–170,5[б]	0,9221	1,4985	156,5 157.5
3,4,5-Триметилпиридин	211,4 211,5[в]	0,9616	1,5122	173,6 174,3

[а] Т пл. –11,5 °С [б] Т пл –44,2 °С [в] Т пл 36,8°С [г] При 25 °С

К. выделяют из кам.-уг. смолы в смеси с др. пиридиновыми основаниями (коллидиновая фракция, т. кип. 160 171 °С). Синтезируют К. взаимод. NH_3 с альдегидами, кетонами или ацетиленовыми соединениями. 2,4,6-Триметилпиридин (симметричный К.) получают циклоконденсацией ацетальдегида с ацетоуксусным эфиром и NH_3 (см. *Ганча синтезы*). Нек-рые К. получают препаративно путем дегалогенирования галогенколлидинов. Симметричный К.– эффективный дегидрогалогенирующий агент. Смесь К. с др. пиридиновыми основаниями – р-ритель.

Лит Петренко Д С, Пиридиновые и хинолиновые основания, 2 изд, М, 1973, Ивановский А П, Кутьин А М, Шихапов В А, Промышленные способы получения алкилпиридинов, М, 1978
Л Н Яхонтов

КОЛЛО́ИДНАЯ ХИ́МИЯ, область химии, изучающая *дисперсные системы* и *поверхностные явления*, возникающие на границе раздела фаз. Поскольку частицы дисперсной фазы и окружающая их дисперсионная среда имеют очень большую пов-сть раздела фаз (в высокодисперсных системах размер частиц дисперсной фазы составляет от долей мкм до 1 нм), с ростом дисперсности поверхностные явления оказывают все более определяющее влияние на св-ва дисперсной системы.

Цель исследований в К. х.– развитие научных основ управления образованием, св-вами и разрушением дисперсных систем (ДС) и граничных слоев путем регулирования межмолекулярных взаимод. на границах раздела фаз, прежде всего с помощью *поверхностно-активных веществ* (ПАВ), способных самопроизвольно концентрироваться (адсорбироваться) на пов-сти частиц дисперсной фазы. Объектами исследований в К. х. являются разнообразные ДС и пов-сти раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой, а также границы раздела между макроскопич. фазами: адсорбц. слои (моно- и полимолекулярные) и смачивающие пленки; *тонкие пленки* – как плоские, так и замкнутые (ламеллярные системы, в т. ч. липосомы); нити (фибриллярные системы); аэрозоли (дымы, туманы, смог, облака), а также порошки; пены и газовые эмульсии; эмульсии и латексы (см. *Латекс натуральный, Латексы синтетические*, а также *Смазочно-охлаждающие жидкости, Эмульсионная полимеризация*); *суспензии*, взвеси и пасты; *золи* и *гели*; системы с твердой дисперсионной средой (металлы и сплавы, горные породы, газовые и жидкостные включения в твердых телах).

Задачи коллоидно-хим. исследований и наиб. важные методы исследований разнообразны и отвечают рассматриваемым ниже осн. разделам К. х.

1. Поверхностные и капиллярные явления, включая изучение поверхностиых сил, термодинамич. и кинетич. закономерностей *адсорбции* и *смачивания*, св-в адсорбц. слоев, закономерностей и механизмов действия ПАВ на разл. межфазных пов-стях. Молекулярно-статистич. рассмотрение поверхностных явлений (включая использование методов *молекулярной динамики*) ведется в контакте с соответствующими разделами мол. физики. Эксперим. исследование поверхиостных явлений на легкоподвижных пов-стях жидкость – пар и жидкость – жидкость проводится преим. тензометрич. методами (изучение коицентрац. зависимости поверхиостного натяжения р-ров) или с помощью весов Ленгмюра в сочетании с оптич., электрич. и реологич. методами (см. *Мономолекулярный слой*).

2. Химия пов-сти твердых тел (см. подробнее *Химия твердого тела*) – изучение особенностей кристаллич. и электронной структуры приповерхностных слоев твердых тел и закономерностей адсорбции на ней в-в как из газовой фазы, так и из объема тела. Развитие этой области связано с применением многочисл. новых методов исследования (см., иапр., *Рентгеновская спектроскопия, Фотоэлектронная спектроскопия, Электронно-зондовые методы, Дифракционные методы, Эллипсометрия*), к-рые дают сведения о разл. по толщине и площади приповерхностных слоях.

3. *Электрокинетические явления, электрокапиллярные явления* и *ионный обмен* – изучение влияния *двойного электрического слоя* и его измеиения при введении электролитов на скорость электрофореза и электроосмоса, значения токов и потенциалов течения дисперсионной среды и седиментации дисперсной фазы, мембранные эффекты, в т. ч. явления обратного осмоса в мембранах.

4. Молекулярно-кинетич. и транспортные явления в ДС и их приложения к задачам *дисперсионного анализа*, т. е. к определению ф-ций распределения частиц по размерам в свободнодисперсных системах. Сюда относятся исследования закономерностей броуновского движения, *осмоса*, возникновения и релаксации флуктуаций концентрации, хроматографич. явлений при течении р-ров и золей через пористые среды.

Методы гель-хроматографии, седиментации и *центрифугирования* широко используются в научных исследованиях и хим. технологии; *ультрацентрифугирование* – один из наиб. распространенных методов определения молекулярно-массового распределения в р-рах полимеров.

5. Характерные оптич. св-ва ДС – прежде всего рассеяние света в них; основанные на изучении этих св-в методы *нефелометрии и турбидиметрии* также позволяют определять размеры, а в нек-рых случаях и форму частиц дисперсной фазы. Большие возможности для исследования ДС открывают методы электрооптики, а также изучение двойного лучепреломления, возникающего при течении ДС (эффект Максвелла), воздействии электрич. (эффект Керра) или магиитного (эффект Коттона–Мутона) полей.

6. Термодинамика образования лиофильных и лиофобных ДС (см. *Лиофильность и лиофобность*) и теория образования лиофобных систем при *зарождении новой фазы*, являющиеся иаучной основой конденсац. методов получения ДС. Важное прикладное значение имеют методы очистки ДС (диализ, электродиализ, ультрафильтрация).

7. Лиофильные коллоидные системы: изучение областей существования (температурных и концентрационных) и строения термодинамически равновесных дисперсий в двух-, трех- и многокомпонеитных системах, содержащих мицеллообразующие ПАВ (см. *Микроэмульсии*).

8. Термодинамика и *физико-химическая гидродинамика* образования тонких пленок – рассмотрение составляющих *расклинивающего давления*, возможности существования метастабильно-равновесных состояний (напр., *черных пленок*), а также кинетич. закономерностей утоньшения пленок.

9. Теория устойчивости лиофобных ДС, т. е. изучение роли факторов устойчивости, определяющих замедление изменения во времени структуры ДС в результате коагуляции (флокуляции) частиц дисперсной фазы, их коалесценции, переноса в-ва от малых частиц к более крупным, седиментации частиц.

10. *Физико-химическая механика* твердых тел и ДС, изучающая влияние внеш. сред иа закономериости деформироваиия и разрушения твердых тел, образоваиие дисперсных структур и их мех. св-ва, механохим. эффекты и на этой основе разрабатывающая пути управлеиия мех. св-вами материалов, облегчения их обработки, управлеиия коитактными явлениями при трении и износе. Облегчение деформироваиия, разрушеиия и измельчения твердых тел и материалов в присут. среды связаио с проявлением эффекта Ребиндера – адсорбц. влияния среды на мех. св-ва в-ва. В основе изучения *структурообразования* в дисперсных системах лежат реологич. исследоваиия, в частиости *вискозиметрия*, и непосредств. определения сил взаимод. между частицами при образовании коагуляциоиных и конденсационно-кристаллизац. структур.

Вследствие столь большого разнообразия объектов, охватываемых К. х., и ее задач проявляется теидеиция к обособлению нек-рых ее разделов в самостоят. научные дисциплины, а также использование ее методов и идей в смежных областях науки. Так, из К. х. выделилась физ. химия р-ров полимеров; в значит. мере самостоятельио развиваются наука о аэрозолях, химия пов-сти; нек-рые коллоидно-хим. проблемы, связанные с изучением функциоиирования биол. мембран и *липосом*, изучаются физ.-хим. биологией, биофизикой и электрохимией мембран.

К. х. как самостоят. иаука возникла в 60-е гг. 19 в. после появления работ Т. Грэма, к-рый ввел термин «коллоид» (от греч. kólla – клей) для обозначения в-в, не кристаллизующихся и слабо диффундирующих. Однако еще М. В. Ломоносов отличал свертываиие (коагуляцию) от кристаллизации, а Й. Берцелиус, А. Бодримон, Ф. Сельми в нач. 19 в. рассматривалн характерные св-ва золей («псевдорастворов»). В 1777 Ф. Фонтана и К. Шееле открыли адсорбцию газов, в 1785 Т. Е. Ловиц – адсорбцию из р-ров, в 1809 Ф. Рейсс – электроосмос и электрофорез. Т. Юнг и П. Лаплас (нач. 19 в.) разработали мех. теорию капиллярности. Термодинамич. теория поверхностных явлений, капиллярности и зарождения новых фаз развита в 1878 Дж. Гиббсом. И. Ленгмюром (1909–17) были установлены осн. закономерности адсорбц. явлений и изучены св-ва мономол. слоев ПАВ. Создание Дж. Рэлеем теории рассеяния света способствовало количеств. изучению оптич. св-в коллоидных систем. Исследование Ж. Перреном, Т. Сведбергом и Р. Зигмонди броуновского движения коллоидных частиц на основе теории, разработанной в 1905 А. Эйнштейном и М. Смолуховским, позволило доказать реальность существования молекул и правильность молекулярно-кинетич. представлений.

В СССР создан ряд ведущих школ, имеющих мировое значение: А. В. Думанского (лиофильные коллоиды), Н. П. Пескова (устойчивость дисперсных систем), П. А. Ребиндера (ПАВ, физ.-хим. механика), Б. В. Дерягина (поверхностные силы), И. И. Жукова (электроповерхностные явления).

К. х. разрабатывает научные основы многочисл. технол. процессов, включающих ДС: технологии разнообразных дисперсных материалов, в т. ч. совр. композиционных и строит. материалов, силикатов (особенно керамики и стекол), дисперсных пористых структур (катализаторов и сорбентов), пластмасс, резины, прир. и синтетич. волокон, клеев, лакокрасочных материалов; технологии мех. обработки твердых тел (в т. ч. бурения горных пород), извлечения нефти из пласта с послед. ее деэмульгированием, флотации руд, *мембранных процессов разделения* (см. также *Мембраны разделительные*), процессов *водоподготовки*. Среди многочисл. примеров практич. приложений достижений К. х. – разработка и применение ПАВ: флотореагентов, смачивателей, стабилизаторов пен и эмульсий, пеногасителей и

деэмульгаторов, пластификаторов высококонцентрир. ДС, компонентов смазок и смазочно-охлаждающих жидкостей, мембран, *моющих средств* (см. также *Моющее действие*).

Коллоидно-хим. св-ва почв в значит. степени определяют их плодородие; методы К. х. используются для создания оптим. структуры почв, борьбы с их засолением и эрозией при внесении удобрений и применении пестицидов.

С развитием К. х. связаны новые направления во мн. областях естествознания и техники, создание новых материалов, совр. методов их переработки и практич. использования.

Лит Воюцкий С С, Курс коллоидной химии, 2 изд, М, 1975, Ребиндер П А, Избранные труды, т 1–2, М, 1978–79, Адамсон А, Физическая химия поверхностей, пер с англ, М, 1979, Моррисон С, Химическая физика поверхности твердого тела, пер с англ, М, 1980, Щукин Е Д, Перцов А В, Амелина Е А, Коллоидная химия, М, 1982, Фридрихсберг Д А, Курс коллоидной химии, 2 изд, Л, 1984, Дерягин Б В, Чураев Н В, Муллер В М, Поверхностные силы, М, 1985, Зимон А Д, Мир частиц Коллоидная химия для всех, М, 1988, Петрянов-Соколов И В, Коллоидная химия и научно-технич прогресс, М, 1988, Фролов Ю Г, Курс коллоидной химии, 2 изд, М, 1989, Surface and colloid science, ed. by E. Matijevic, v. 1–14, N Y, 1969–87 *А В Перцов Д А Фридрихсберг*

КОЛЛО́ИДНЫЕ РАСТВО́РЫ, то же, что *золи*.

КОЛЛО́ИДНЫЕ СИСТЕ́МЫ, см. *Дисперсные системы*.

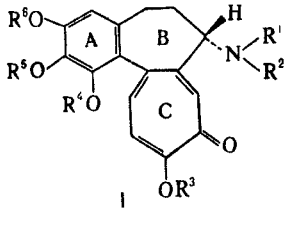
КОЛЛОКСИЛИ́Н, см. *Целлюлозы нитраты*.

КОЛОРИМЕТРИ́ЧЕСКИЙ АНА́ЛИЗ, визуальный метод *фотометрического анализа*, основанный на установлении концентрации р-римого окрашенного соед. по интенсивности или оттенку его окраски. Чаще всего такое соед. образуется в результате взаимод. определяемого компонента с подходящим реагентом. Это взаимод. должно быть возможно более полным; необходимо также устранить влияние мешающих в-в. После завершения р-ции цвет полученного р-ра сравнивают с цветом серии стандартных р-ров с известными концентрациями того же соединения. Часто пользуются визуальными колориметрами. В колориметрах погружения наблюдатель уравнивает окраски исследуемого и стандартного р-ров, меняя толщину их слоев. Для этого р-ры помещают в цилиндры с прозрачным дном, через к-рое проходит свет от источника; в них погружают монолитные стеклянные цилиндры, способные перемещаться в вертикальном направлении. Поскольку, по закону Бэра (см. *Абсорбционная спектроскопия*), концентрация р-ра обратно пропорциональна толщине его слоя, можно вычислить концентрацию окрашенного соед. в исследуемом р-ре, зная его концентрацию в стандартном р-ре. В визуальных колориметрах диафрагменного типа для уравнивания окрасок р-рителя и исследуемого р-ра их рассматривают через светофильтр и изменяют отверстие диафрагмы. Количеств. анализ проводят по градуировочной кривой в координатах размер диафрагмы – концентрация в-ва, построенной с помощью серии стандартных р-ров для данного светофильтра и данной толщины слоя.

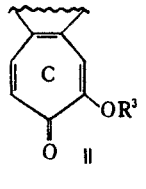
К. а. отличается простотой и быстротой проведения эксперимента, но по сравнению со *спектрофотометрией* не очень точен. Ниж. границы определяемых концентраций варьируют от 10^{-3} до 10^{-8} моль/л

Лит Пономарева Л К, Методические разработки по колориметрическим методам анализа, Минск, 1970 *И. М Вовшович*

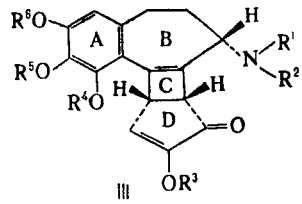
КОЛХИЦИ́НОВЫЕ АЛКАЛО́ИДЫ (трополоновые алкалоиды), соединения общей ф-лы I, выделенные из растений семейства лилейных (Liliaceae) Наиб. богаты ими растения родов безвременник (Colchicum L.), мерендера (Merendera Ramond) и глориоза (Gloriosa L)



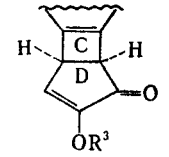
I



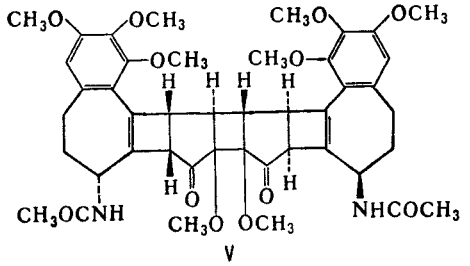
II



III



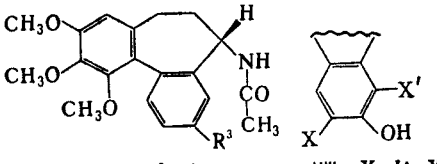
IV



V

К. а. включают ок. 30 соед., различающихся в осн. содержанием гидрокси-, метокси-, метилендиоксигрупп в кольце А, гидрокси- и метоксигрупп в кольце С Аминогруппа кольца В первичная или содержит заместители – метильную, ацетильную, формильную или др. группы. Осн. представители К. а.– колхицин (ф-ла I, $R^1 = H$, $R^2 = COCH_3$, $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = CH_3$) и колхамин (I, $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = CH_3$). Колхицин – бесцв. кристаллы с т. пл. 155–157 °С, $[\alpha]_D^{18}$ –121° (хлороформ).

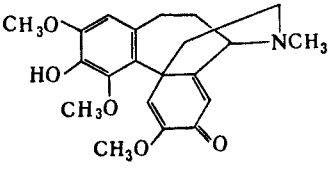
Ряд специфич. св-в К. а. обусловлен гл обр присутствием трополонового кольца С. Метоксигруппа этого цикла легко гидролизуется в р-рах к-т и щелочей, замещается на амино-, тио- и др. группы При гидролизе образуются соед. с $R^3 = H$, существующие в двух таутомерных формах (I и II). При метилировании они дают смесь двух изомерных эфиров (I и II, $R^3 = CH_3$). Под действием солнечного света и УФ излучения К. а. образуют α-, β- и γ-люмиколхицины. Последние два имеют общее строение, различаясь сочленением колец С и D (соотв. III и IV). α-Люмиколхицин (V) представляет собой димер. Трополоновое кольцо легко трансформируется в ароматическое. Напр, при взаимод колхицина с CH_3ONa образуется колхициновая к-та (VI), с H_2O_2 – N-ацетилколхинол (VII), с KIO – N-ацетилиодколхинол (VIII), с KBrO – N-ацетилдибромколхинол (IX). При длит. нагревании колхицина в этиленгликоле выделены дезокси-N-ацетилколхинол (X), О-гидроксиэтил-N-ацетилколхинол (XI) и гидроксиэтиловый эфир соединения VI (XII).



VI: R^3=COOH; VII: R^3=OH; VIII: X=I; X′=H;

X: R^3=H; XI: R^3=OCH_2CH_2OH; IX: X=X′=Br;

XII: R^3=$COOCH_2CH_2OH$.



XIII

Соед. типа III, IV и VI выделены из растений.

В природе К. а. образуются гл обр. из фенилаланина и тирозина через гомоморфинандиеноновые основания, напр. андроцимбина (XIII) и его аналогов. Осуществлен хим. синтез колхицина и большого колва его производных.

Безвременники и др. растения, содержащие К. а., сильно ядовиты. Они относятся к древнейшим лек. растениям;

препараты из них, а впоследствии колхицин и его салицилат применялись как болеутоляющие ср-ва при приступах подагры и суставном ревматизме К а.–сильные антимитотики. Колхицин используется в биологии как полиплоидизирующее в-во для получения новых сортов с.-х. культур (колхиплоидия), а колхамин в медицине в качестве противоопухолевого ср-ва.

Лит Киселев В В, «Химия прир соед», 1977, № 1, с 3-13, Юсупов М К, Садыков А С, там же 1978, № 1, с 3 26 *М К Юсупов*

КО́ЛЬБЕ РЕА́КЦИИ. 1) Электрохим. окисление карбоновых к-т или их солей, сопровождающееся декарбоксилированием (электрохим р-ция Кольбе), напр.:

$$2RCOO^- \xrightarrow{-2e} R—R + 2CO_2$$

Процесс осуществляют в водных, метанольных или этанольных электролитах на анодах из гладкой Pt (иногда непористого графита) при высоких плотностях тока (10 100 А/дм^2), потенциале анода больше 2В, при т-ре до 60 °С и pH 3–5. Выход продуктов р-ции 50-90%.

С хорошим выходом идет р-ция при окислении насыщ. монокарбоновых к-т, моноэфиров α-, ω-дикарбоновых к-т (образуются диэфиры дикарбоновых к-т), ω-хлор-, ω-фтор- и ω-гидроксикислот (образуются соотв. дигалогензамещенные углеводороды и гликоли). В случае к-т, содержащих асимметрич. углеродный атом, происходит образование рацематов.

«Перекрестная» К. р. (электрохим. окисление смеси разл. к-т) приводит к образованию смеси продуктов, напр.:

$$RCOO^- + R'COO^- \rightarrow CO_2 + R—R + R—R' + R'—R'$$

В зависимости от условий электролиза и соотношения компонентов выход R—R′ может достигать 50%.

Проведение р-ции в присут. диенов приводит к получению смеси насыщ. углеводородов и симметричных непредельных соед., напр.:

$$RCOO^- + CH_2{=}CH—CH{=}CH_2 \rightarrow CO_2 + R\text{-}R + R{+}RCH_2CH{=}CHCH_2R + R(CH_2CH{=}CHCH_2)_2R$$

В пром-сти К. р. используют для получения себациновой и 15-гидроксипентадекановой к-т.

Р-ция открыта А. Кольбе в 1849.

Лит Свадковская Г Э, Войткевич С А, «Успехи химии», 1960, т 29, в 3, с 364-403, Фиошин М Я [и др], «Докл АН СССР», 1961, т 138, № 1, с 173 76 *С А Войткевич*

2) Превращение алкилгалогенидов в нитрилы под действием цианидов щелочных металлов:

$$RHal + NaCN \rightarrow RCN + NaHal$$

Процесс осуществляют в водно-спиртовой среде при 40–80 °С (выход продуктов р-ции 50-80%) или в ДМСО. В последнем случае выход первичных алкилгалогенидов количественный, выход вторичных – более 70%.

Первичные алкилгалогениды реагируют легче, чем вторичные; третичные – в р-цию не вступают. Реакц. способность алкилгалогенидов в зависимости от галогена увеличивается в ряду Cl < Br < I. Это позволяет получать мононитрилы при р-ции с дигалогензамещенными углеводородами, напр.:

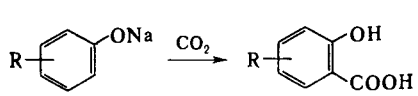
$$ClCH_2CH_2CH_2Br \rightarrow ClCH_2CH_2CH_2CN$$

Побочный продукт р-ции - изонитрилы.

Р-ция открыта А. Кольбе в 1832.

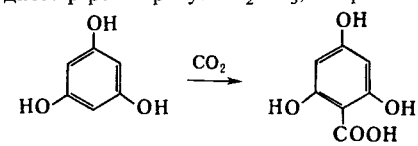
Лит Вацуро К В, Мищенко Г Л, Именные реакции в органической химии, М, 1976, с 220 21

КО́ЛЬБЕ ШМИ́ТТА РЕА́КЦИЯ, получение ароматич. и гетероароматич. гидроксикислот действием CO_2 на фенолят щелочных металлов, напр.:



Осуществляют обычно при 90–130 °С и давлении 0,4–0,7 МПа; выход продукта 50-90% (присутствие H_2O сильно снижает выход).

Природа щелочного металла обусловливает строение продукта р-ции. Фенолят Na и Li дают *орто*-гидроксикислоты, фенолят K *пара*-изомеры. Аналогично протекает р-ция с конденсир полициклич. и гетероциклич. фенолятами. Электроноакцепторные заместители в ароматич. ядре затрудняют К.–Ш. р., электронодонорные – облегчают. Так, флороглюцин, резорцин, пирокатехин легко карбоксилируются в водном р-ре в присут. K_2CO_3, напр.:



Модификация К. Ш. р.– получение гидроксикислоты нагреванием смеси фенола, M_2CO_3 (M – K, Rb, Cs) и CO_2 при 170 °С и давлении 9–13 МПа (модификация Марассе).

К.–Ш. р.– осн. способ пром. синтеза салициловой, *п*-аминосалициловой (ПАСК), β-гидроксинафтойной, 5-хлор-2-гидроксибензойной и др. к-т, являющихся полупродуктами при получении полимеров, фунгицидов, лек. препаратов, орг. красителей.

Р-ция открыта А. Кольбе в 1860, усовершенствована Р. Шмиттом в 1884.

Лит Эфрос Л С, Горелик М В, Химия и технология промежуточных продуктов, Л, 1980, с 219-24, Лапидус А Л, Ян Юн Бин, «Успехи химии», 1981, т 1, в 1, с 111-36, Шакиров Л Г [и др], «Ж прикл химии», 1983, т 56, № 11, с 2644-47, Lindsey A S, Jeskey H, «Chem Rev», 1957, v 57, № 4, p 583-620 *К В Вацуро.*

КО́ЛЬРАУША ЗАКО́Н: в бесконечно разбавленном р-ре электролита перенос электричества осуществляется всеми ионами независимо друг от друга. Вследствие этого общая молярная электрич. проводимость такого р-ра Λ^0 равна сумме электрич. проводимостей λ_i^0 отдельных ионов, а разность молярных электрич. проводимостей двух р-ров солей с общим катионом не зависит от природы этого катиона, напр. $\Lambda^0_{NaCl} - \Lambda^0_{NaBr} = \Lambda^0_{KCl} - \Lambda^0_{KBr}$. При увеличении концентрации р-ра вследствие взаимод. ионов их движение уже не является независимым и К. з. не выполняется.

Практич. использование К. з. состоит в нахождении Λ^0 р-ров слабых электролитов. Для этого привлекают данные о проводимости разб. р-ров сильных электролитов, к-рые полностью диссоциируют на те же ионы, что и изучаемый слабый электролит. Напр., для нахождения $\Lambda^0_{CH_3COOH}$ параллельно измеряют молярные электрич. проводимости р-ров HCl и CH_3COONa и числа переноса t_i ионов H^+ и CH_3COO^- при разл. концентрациях c; полученные зависимости $\Lambda - \sqrt{c}$ и t_i $\sqrt{c}$ экстраполируют к $c = 0$. Согласно К. з., $\lambda^0_{H^+} = t^0_{H^+}\Lambda^0_{HCl}$, $\lambda^0_{CH_3COO^-} = t^0_{CH_3COO^-}\Lambda^0_{CH_3COONa}$ и $\Lambda^0_{CH_3COOH} = \lambda^0_{H^+} + \lambda^0_{CH_3COO^-}$. Независимость λ^0_- при заданной т-ре от природы катиона соли служит эксперим. подтверждением К. з.

Закон установлен экспериментально Ф. Кольраушем в 1879.

Лит Робинсон Р А, Стокс Р Г, Растворы электролитов, пер. с англ, М, 1963, Дамаскин Б Б, Петрий О А, Основы теоретической электрохимии, М, 1978 *Б Б Дамаскин*

КОМБИНАЦИО́ННОГО РАССЕ́ЯНИЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (рамановская спектроскопия), раздел оптич. спектроскопии, изучающий взаимод. монохроматич. излучения с в-вом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинац. рассеяние (КР) обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе к-рых они обмениваются энергией. По изменению энергии фотона можно судить об изменении энергии молекулы, т. е. о переходе ее на новый энергетич. уровень. Схематически эти переходы показаны на рис. 1. Молекула, находящаяся в невозбужденном состоянии

с энергией E_0, под действием кванта с энергией $h\nu_0$ (h – постоянная Планка, ν_0 – частота падающего кванта) возбуждается в промежуточное (виртуальное) состояние с энергией $E_{\text{вирт}}$, откуда может либо вернуться в исходное состояние, испустив квант $h\nu_0$ (рэлеевское рассеяние), либо перейти в состояние E_i, испустив квант $h(\nu_0 - \nu_i)$, что приводит к появлению в спектре рассеянного излучения линий с частотами $\nu_0 - \nu_i$ (стоксовы линии). Если до поглощения фотона молекула находилась в возбужденном состоянии с энергией E_i, то после рассеяния света она может перейти как в исходное, так и в основное состояние E_0, тогда энергия

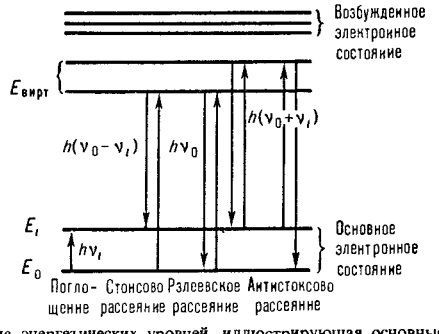


Рис 1. Схема энергетических уровней, иллюстрирующая основные принципы КР Энергия возбуждающего света $h\nu_0$, линии КР имеют частоты $\nu_0 \pm \nu_i$

рассеянного света возрастает, составляя $h(\nu_0 + \nu_i)$, что приводит к появлению в спектре линий с частотами $\nu_0 + \nu_i$ (антистоксовы линии). Энергетич. состояние в-ва характеризует разность энергий возбуждающего и рассеянного света $E_i = h\nu_i$, т. е. важнейшей характеристикой спектров КР являются не сами частоты, а их сдвиг относительно частоты рэлеевской линии. Стоксовы и антистоксовы линии располагаются симметрично относительно рэлеевской линии и образуют спектр КР; при этом сдвиги частот ν_i имеют значения 10–4000 $см^{-1}$ и совпадают с частотами молекул, наблюдаемыми в ИК спектрах поглощения.

Спектр КР, как правило, представляет собой колебат. спектр. В области малых значений ν_i могут проявляться переходы между вращат. уровнями (вращат. спектры КР), реже электронные переходы (электронные спектры КР). Т. обр., частоты рассеянного света являются комбинациями частоты возбуждающего света и колебат. и вращат. частот молекул. При обычной т-ре стоксовы линии значительно интенсивнее антистоксовых, поскольку б. ч. молекул находится в невозбужденном состоянии; при повышении т-ры интенсивность антистоксовых линий растет из-за частичного теплового заселения возбужденных колебат. состояний E_i. Интенсивность стоксовых линий КР пропорциональна $(\nu_0 - \nu_i)^4$ при $\nu_0 \ll \nu_{эл}$ ($\nu_{эл}$ – частота электронного перехода), а при $\nu_0 \to \nu_{эл}$ резко возрастает (резонансное КР). Для каждой конкретной линии КР интенсивность – ф-ция поляризуемости молекул (α), в отличие от ИК поглощения, где интенсивность – ф-ция дипольного момента молекулы (μ). Значение наведенного дипольного момента определяется выражением

$$\mu = \alpha E + {}^1/_2\beta E^2 + {}^1/_6\gamma E^3 + \dots , \qquad (1)$$

где E – напряженность электрич. поля световой волны, α, β, γ поляризуемость I, II, III порядка. В случае обычного КР вторым и остальными членами разложения можно пренебречь, однако при больших интенсивностях возбуждающего света они имеют важное значение. Различия в физ. природе процессов рассеяния и поглощения света характеризуют разные правила отбора, т. е. одни и те же колебания проявляются либо в ИК, либо в КР спектрах или имеют разную интенсивность, напр., для молекул, обладающих центром симметрии, активные в спектре КР колебания не проявляются в ИК спектре и наоборот (правило альтернативного запрета); колебат. и вращат. частоты простых бездипольных молекул (H_2, O_2, N_2 и др.), активные в спектрах КР, в ИК спектрах отсутствуют. Таким образом спектры ИК и КР дополняют друг друга.

При КР происходит изменение поляризации света, характеризуемое степенью деполяризации ρ. При использовании для возбуждения лазера (рис. 2), излучение к-рого поляризовано в плоскости xy, $\rho = I_z/I_x$, где I_z и I_x – интенсивности компонент рассеянного света, поляризованных в направлении осей z и x соответственно. Для неполносимметричных колебаний (хаотически ориентир. молекул в газе или жидкой фазе) $\rho = 0{,}75$ (деполяризов. линии в спектре); для полно-

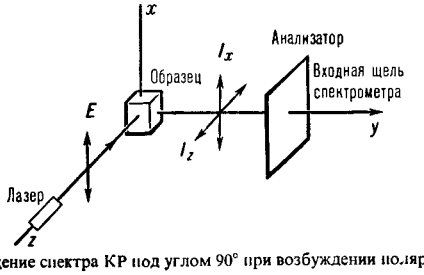


Рис 2 Наблюдение спектра КР под углом 90° при возбуждении поляризованным светом

симметричных колебаний $0 \leqslant \rho \leqslant 0{,}75$ (поляризов. линии). что позволяет использовать величину ρ для установления симметрии молекул. При возбуждении неполяризов. светом для неполносимметричных колебаний $\rho = 0{,}86$.

К. р. с. применяется для изучения орг. и неорг. в-в в любых агрегатных состояниях, за исключением черных и глубоко окрашенных образцов и соед., обладающих сильной флуоресценцией в видимой области спектра. По сравнению с ИК спектрами имеет преимущества при исследовании водных р-ров, тонких волокон, микрообъектов, при изучении низкочастотных колебаний.

К. р. с. используют для идентификации в-в, определения отдельных хим. связей и групп в молекулах, для исследования внутри- и межмол. взаимодействий, разл. видов изомерии, фазовых переходов, водородных связей, адсорбир. молекул и катализаторов, для обнаружения микропримесей в-в, загрязняющих окружающую среду.

Использование лазеров значительно расширило границы применения К. р. с. и привело к развитию ряда новых методов в спектроскопии КР. Возможность изменения длины волны возбуждения путем замены лазеров или с помощью лазера с перестраиваемой частотой привела к развитию резонансного КР, к-рое возникает, когда частота возбуждающего света попадает в область поглощения в-ва. Этот метод позволяет определять низкие концентрации в-в, что особенно важно для биологии и биохимии.

При возбуждении КР лазерами большой мощности наблюдаются новые эффекты, обусловленные нелинейными членами в разложении (1). Гипер-КР связан с гиперполяризуемостью β, наблюдается в области частот $2(\nu_0 \pm \nu_i)$ и позволяет измерять частоты колебаний, запрещенных и в КР, и в ИК спектрах; кроме того, в гипер-КР проявляются все ИК активные колебания, к-рые м. б. легко идентифицированы, т. к. они поляризованы.

Когерентное антистоксово рассеяние света (КАРС) связано с третьим членом в разложении (1), содержащим поляризуемость третьего порядка γ. При одновременном облучении образца двумя лазерами с частотами ν_1 и ν_2, направленными под небольшим углом, и если разность $\nu_1 - \nu_2 = \nu_i$ совпадает с одной из внутримол. частот, на частоте $2(\nu_1 - \nu_2)$ возникает направленное лазероподобное излучение, интенсивность к-рого значительно выше интенсивности обычного КР. Плавно меняя частоту ν_2, можно получить весь спектр КАРС. Этот метод м. б. использован для анализа в-в при высокой т-ре.

Под действием мощных лазеров может возникнуть также вынужденное КР, при к-ром рассеянные фотоны сти-

мулируют (выиуждают) дальнейший процесс рассеяния. Интенсивность отдельных линий при этом резко возрастает и делается сравнимой с интенсивностью возбуждающего света.

При одновременном облучении образца интенсивным лазерным пучком с частотой ν_0 и непрерывным белым излучением с частотами в интервале от ν_0 до $\nu_0 + 4000$ см$^{-1}$ возникает спектр инверсиого КР. При этом в спектрах поглощения наблюдаются частоты активные в КР.

Новые возможности для исследования структуры оптически активных молекул в области колебат. переходов открывает спектр кругового дихроизма КР, представляющий собой разность спектров, полученных при возбуждении КР излучением, поляризованным по кругу вправо и влево.

Обнаружение резкого усилеиия (до 10^6 раз) интенсивности КР молекул на пов-сти нек-рых металлов (Ag, Au, Cu), т. наз. гигаитское КР, позволяет исследовать процессы адсорбции и гетерог. катализа.

В настоящее время выпускают спектрометры, к-рые регистрируют спектры КР бесцв. и окрашеиных образцов в кол-вах до 10^{-4} г (или мл). Разработаны скоростные спектрометры с использованием импульсных лазеров, регистрирующие спектр КР за 10^{-9} с, а также приборы, к-рые сочетают лазер с микроскопом и позволяют получать спектры КР от объектов размером порядка 1 мкм.

КР открыт в 1928 Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом (СССР) для кристаллов и иезависимо от иих Ч. В. Раманом и К. С. Кришнаном (Индия) для жидкостей.

Лит.: Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б., Применение спектроскопии КР в химии, пер. с англ., М., 1984; Кэри П., Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии, пер. с англ., М., 1985. *Б. В. Локшин.*

КОМПА́УНДЫ ПОЛИМЕ́РНЫЕ (от англ. compound – смесь, соединение), композиции, предназнач. для заливки и пропитки отдельных элементов и блоков электронной, радио- и электроаппаратуры с целью электрич. изоляции, защиты от внеш. среды и мех. воздействий. В их состав входят связующее – полимер, олигомер или мономер, напр. эпоксидная и(или) полиэфирная смола, жидкий кремнийорг. каучук, либо исходные в-ва для синтеза полиуретанов – олигоэфир и диизоцианат, а также пластификатор, модификатор, отвердитель, наполнитель, краситель и др. Осн. требования к К. п.: отсутствие летучих в-в, достаточная жизнеспособность, малая усадка при затвердевании, отверждение без выделения побочных продуктов, определенные реологич., электроизоляц. и теплофиз. характеристики, напр. ρ_v $10^{12} - 10^{13}$ Ом·м, tgδ 0,01 – 0,02 (50 Гц), электрич. прочность 25–30 МВ/м, C_p^0 1,0–1,5 кДж/(кг·К), коэф. теплопроводиости 0,4–0,2 Вт/(м·К), температурный коэф. линейного расширения 10^{-6} °С$^{-1}$.

В зависимости от сложности изделий и деталей, а также от вязкости заливочных К. п. заливку проводят своб. литьем, литьем под давлением или без него в вакуумируемую форму, центробежным литьем и методом автоматич. гелеобразования под давлением (метод АГД). Отверждение по последнему методу происходит в горячей форме (130–180 °С) при подпитке К. п. под давлением 0,1–0,3 МПа. Последняя компенсирует усадку, снижает возможность образоваиия пустот в отливке, снижает остаточные напряжения (точное литье). В нек-рых случаях используют таблетированный порошкообразный К. п., к-рый при нагр. формы расплавляется и заполняет ее, а также защищают изделия обволакиванием тиксотропными компаундами. Пропитку выполняют чаще всего погружением в низковязкий К. п., попеременно чередуя вакуумирование и избыточное давление. Затвердевают К. п. в результате охлаждения или отверждения.

Наиб. широкое распространение получили К. п. иа основе эпоксидных смол. Для отверждения таких К. п. при комнатной т-ре в качестве отвердителя чаще всего используют полиэтиленполиамины или гексаметилеидиамин, для горячего отверждения – ангидриды дикарбоиовых к-т; пластификаторами служат, напр., дибутилфталат, трикрезилфосфат, модификаторами – полиэфиры, полиамиды, каучуки и т. п. Для снижения усадки и температурного коэф. лииейиого расширения, повышения теплостойкости и теплопроводности в состав эпоксидных и др. К. п. вводят дисперсные наполнители, напр. молотый кварц, каолин, доломит, Al_2O_3, $Al(OH)_3$, техн. углерод (сажу), графит.

Эпоксидные К. п. холодного отверждения можно эксплуатировать при т-рах до 120 °С, отверждаемые при нагр. – при т-рах до 140 °С (кратковремеино – до 200 °С). Чаще всего К. п. готовят непосредственно перед употреблением, тщательно смешивая исходные компоненты и вакуумируя полученную смесь. К. п. горячего отверждения м. б. приготовлены заблаговременно и даже могут поставляться потребителю в готовом виде.

При пропитке погружением предпочтение обычно отдают низковязким полиэфирным К. п., напр. на основе иенасыщенных полиэфирных смол, хотя их физ.-мех. и электрич. характеристики несколько ниже, чем эпоксидных. Полиуретановые К. п. (смесь диизоцианатов с полиолами или полиэфирами, содержащими группы ОН) отличаются высокой эластичностью и морозостойкостью (– 80 °С), но малоустойчивы к мех. нагрузкам и нагреву выше 100 °С. Для термо- (200–250 °С) и влагостойкой изоляции используют кремнийорг. К. п. (напр., иа основе жидких кремнийорг. каучуков). Сохранили нек-рое применение битумные К. п., к-рые перед употреблением нагревают, переводя в жидкое состояние.

Лит.: Лн Х., Невилл К., Справочное руководство по эпоксидным смолам, пер. с англ., М., 1973, с. 3 249, 331 32; Кан К. Н., Николаевич А. Ф., Славянинова Е. Л., Проектирование и технология герметизирующей изоляции элементов электротехнической и электронной аппаратуры, Л., 1983; Ушаков В. П., Владыкина А. Ф., Колбасов В. Ф., Технология и оборудование для приготовления и переработки заливочных эпоксидных компаундов. Обзорная информация, сер. 25. Технология и организация производства, в. 1, М., 1983, с. 19; Справочник по электротехническим материалам, под ред. Ю. В. Корицкого, В. В. Пасынкова, Б. М. Тареева, 3 изд., т. 1, М., 1986, с. 174. *Г. П. Бочкарева.*

КОМПЕНСАЦИО́ННЫЙ ЭФФЕ́КТ кинетический: значения энергий активации E и предэкспоненциальных миожителей A в ур-нии Аррениуса для ряда однотипных р-ций изменяются симбатио. Однотипными считаются р-ции, к-рые различаются лишь структурой одного из реагеитов (напр., при замене заместителя) либо условиями проведения (состав и pH среды, катализатор и т. п.). В результате К. э. константы скорости в даиной серии однотипных р-ций близки, т. к. их измеиеиия вследствие изменений E частично компенсируются соответствующими измеиениями величины A. Аналогично формулируется термодинамический К. э.: изменения констант равиовесия однотипных процессов, вызванные изменениями стандартных эитальпий ΔH^0, частично компенсируются соответствующими изменениями стандартных энтропий ΔS^0. К. э. выражаются ур-ниями: $\lg A = a + bE$; $\Delta H^{\neq} = \alpha + \beta\Delta S^{\neq}$, где $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ – энтальпия и энтропия активации р-ции соотв., a, b, α и β – постояиные, причем β и b всегда > 0. При т-ре $T = \beta$ все р-ции данной серии должны характеризоваться одинаковыми скоростями (β – т. наз. изокинетическая т-ра). Некорректное определение E, A или констант скорости и др. ошибки эксперимента м. б. источником ложного К. э.

К. э. крайне редко наблюдается для газофазиых р-ций, ио широко распространен среди ионных и ионно-мол. р-ций в полярных р-рителях, р-ций в полимерах, ферментативных р-ций, процессов денатурации белков и т. п.; он характерен также для коэф. поступат. и вращат. диффузии (см. *Диффузионно-контролируемые реакции*), вязкости и др. св-в. Типичный термодииамич. К. э. наблюдается при испарении полярных жидкостей. Теоретич. объяснения К. э. основаны на учете коллективных явлений в среде, сопровождающих элементарный акт р-ции, напр. быстрых и обратимых переориентаций молекул в сольватной оболочке или звеньев в полимерной цепи. Вследствие своей кооперативности эти явления весьма чувствительны к сравиительно слабым структурным изменениям в-ва. *Г. И. Лихтенштейн*

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, то же, что *координационные соединения*.

КО́МПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕ́НИЯ (многосторонние удобрения), содержат неск. питательных для растений хим. элементов, обычно 2–3 (соотв. двойные и тройные удобрения). Наиб. распространены азотно-фосфорные и азотно-фосфорно-калийные удобрения (см. табл.). В зависимости от агрегатного состояния К. у. делятся на твердые (порошковидные или гранулированные) и жидкие (см. *Азотные удобрения, Жидкие удобрения*), в зависимости от способа произ-ва – на сложные, смешанные и сложно-смешанные.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Удобрение	Соотношение $N:P_2O_5:K_2O$	Содержание, %			Гигроскопич. точка *, %	Слеживаемость
		$N+P_2O_5+K_2O$	водорастворимой P_2O_5	влаги в готовом продукте		
Аммофос	1:4:0	62–64	90	0,5	65	Не слеживается
Диаммофос	1:2,5:0	64–66	90	0,6	72	То же
Нитроаммофос	1:1:0	46–48	95	0,9	58	Сильно слеживается
Нитроаммофоска	1:1:1	51–53	95	0,9	54	То же
Нитрофос	1,4:1:0	40–42	45	0,9		– »–
Нитрофоска	1:1:1	32–34	55	1,1	59	—»—
Азофоска	1:1:1	48–50	85		–	—»–
Смешанные и сложно-смешанные	0:1:1	26–28	80	0,9		Не слеживаются
	1:1:1	30–33	80	1,0	–	Сильно слеживаются
	1:1,5:1	25–28	80	1,0		Слеживаются

* Равновесная влажность над насыщенным р-ром при 20 °С.

Сложные К. у. подразделяют на: 1) индивидуальные хим. соединения (т. наз. безбалластные концентраты), в к-рых элементы питания представлены в виде катиона и (или) аниона, напр. аммофос, диаммофос; 2) удобрения, получаемые совместной кристаллизацией или сплавлением осн. компонентов, напр. нитрофос, нитроаммофос, нитрофоска.

Сложные удобрения производят с использованием фосфорных к-т или в результате азотнокислотного разложения прир. фосфатов. В первом случае сырьем обычно служит экстракционная H_3PO_4 (получают действием H_2SO_4 на апатитовый концентрат либо фосфориты Каратау), к-рую нейтрализуют аммиаком до моно- и диаммонийфосфатов с получением техн. продуктов – аммофоса и диаммофоса. Нейтрализация аммиаком техн. полифосфорной к-ты, получаемой частичной дегидратацией H_3PO_4 или ее взаимод. с P_2O_5, приводит к более конц. продуктам полифосфатам аммония (75%$N + P_2O_5$), в к-рых соотношение $N:P_2O_5$ составляет 1:2,5 или 1:4. Для приготовления уравновешенных (т. е. содержащих одинаковые кол-ва питательных в-в) удобрений в них вводят азот в виде NH_4NO_3 (нитроаммофос) либо $(NH_2)_2CO$ (карбоаммофоска). В удобрениях на основе фосфорных к-т P_2O_5 находится в водорастворимой форме.

При разложении прир. фосфатов с помощью HNO_3 получают т. наз. азотнокислотную вытяжку, содержащую $Ca(NO_3)_2$ и своб. H_3PO_4 ($CaO:P_2O_5 = 1,3 – 1,6$). Поскольку большой избыток ионов Са в этой смеси может при послед. ее нейтрализации привести к получению трудно усвояемых растениями фосфатов кальция, из р-ра необходимо удалять излишек $Ca(NO_3)_2$. Соотношение $CaO:P_2O_5$ уменьшают введением в систему H_3PO_4, осаждением избытка Са в виде $CaSO_4$ серной к-той или сульфатом аммония, в виде $CaCO_3$ и т. д. Наиб. распространена нейтрализация азотнокислотной вытяжки аммиаком, при этом получаются нитрофосы, а при добавлении к ним соли калия – нитрофоски. В состав последних входят кальцийгидрофосфат, фосфаты и нитрат аммония, соли калия; P_2O_5 находится в водорастворимой ($NH_4H_2PO_4$) и цитратораствори мой ($CaHPO_4$) формах.

Для обеспечения требуемых св-в сложные удобрения гранулируют в аммонизаторах-грануляторах (диаммофос, нитроаммофос и др.) и барабанных грануляторах-сушилках (аммофос, нитрофос и др.), а при необходимости кондиционируют. В К. у. могут быть введены микроэлементы (B, Mo, Cu, Mn, Zn, Co, I).

Смешанные К. у. (тукосмеси) приготовляют на относительно небольших установках вблизи районов потребления сухим способом – мех. смешением гранулированных и порошковидных простых и сложных удобрений. Осн. достоинство способа – возможность получения тукосмесей любого заданного состава для всех почвенно-климатич. зон. Физ. св-ва тройных тукосмесей в значит. мере определяются качеством исходных компонентов, к-рые должны быть сухими, рассыпчатыми, малолетучими, не сильно различаться по крупности и плотности зерен и т. д. Поэтому для смешения пригодны не все удобрения; напр., суперфосфаты и щелочные удобрения (фосфатшлак, цианамид кальция), карбамид и аммиачную селитру не смешивают.

Сложно-смешанные К. у. приготовляют мокрым способом – смешением готовых простых порошковидных удобрений с последующими хим. обработкой, напр. аммиаком, аммиакатами, серной или азотной к-той, и гранулированием. Среди смешанных и сложно-смешанных удобрений особенно широко применяют К. у. на основе суперфосфатов, фосфатов и нитрата аммония, а также хлорида калия.

Для К. у. характерно высокое содержание питательных элементов. Удобрения не слеживаются при хранении, не расслаиваются при транспортировании или загрузке в емкость, хорошо рассеиваются при внесении в почву машинами, применяются под все с.-х. культуры. См. также *Минеральные удобрения*.

Лит.: Кармышов В. Ф., Химическая переработка фосфоритов, М., 1983; Технология фосфорных и комплексных удобрений, М., 1987.

А. А. Бродский.

КОМПЛЕКСОМЕ́ТРИЯ, см. *Титриметрия.*

КОМПЛЕКСОНОМЕ́ТРИЯ (хелатометрия), титриметрический метод анализа, основанный на образовании прочных внутрикомплексных соед. (хелатов) между катионами металлов и *комплексонами.* Наиб. часто применяют иминодиуксусную, нитрилотриуксусную (комплексон I) и этилендиаминтетрауксусную (комплексон II) к-ты, динатриевую соль последней (комплексон III, ЭДТА), а также 1,2-диаминоциклогексантетрауксусную к-ту (комплексон IV). Широкое использование комплексонов II и III обусловлено тем, что их р-ции с катионами металлов протекают полно и в соответствии со стехиометрией, их р-ры устойчивы при хранении; эти реагенты доступны и можно получить их препараты высокой чистоты.

Конечную точку титрования устанавливают визуально по изменению окраски комплексонометрич. индикаторов (металлоиндикаторов), а также потенциометрически, фотометрически, амперометрически или др. методами.

При прямом титровании к р-ру исследуемого иона небольшими порциями добавляют стандартный р-р комплексона. Таким образом определяют ионы Ca, Sr, Ba, Cu, Mg, Mn, Zn и др. При анализе кинетически инертных акваионов применяют обратное титрование: к р-ру исследуемого иона добавляют точный объем стандартного р-ра комплексона, избыток к-рого (после нагревания) оттитровывают стандартным р-ром к.-л. катиона, взаимодействующего с металлоиндикатором. Так можно определять любые катионы, образующие более устойчивые хелаты с комплексонами (комплексонаты), чем катион титранта; при этом константы устойчивости должны различаться не менее чем на 7 порядков. Метод обратного титрования менее точен, т. к. ошибки возможны при установлении концентраций р-ров не только комплексона, но и катиона.

Для определения ионов M, не взаимодействующих с металлоиндикаторами, применяют вытеснительное титрование: к анализируемому р-ру прибавляют в избытке точный объем стандартного р-ра комплексоната (иногда др. комплексного соед.) иона M′, к-рый образует менее устойчивые комплексные соед., чем определяемый ион M. Ионы M′, вытесняющиеся в кол-ве, эквивалентном кол-ву ионов M, оттитровывают стандартным р-ром комплексона в присут. металлоиндикатора. Концентрацию ионов, не взаимодействующих с комплексонами, устанавливают косвенным методом. Напр., при определении анионов их сначала осаждают стандартным р-ром подходящего катиона, избыток к-рого оттитровывают р-ром комплексона.

Комплексоны – неизбирательные реагенты. Селективность К. повышают разл. приемами: уменьшением pH среды, выделением (осаждением, экстракцией) определяемого иона, маскированием, изменением степени окисления катиона и т. д. При титровании в кислой среде условная константа устойчивости комплексоната определяемого иона должна быть $\geqslant 10^8$. Титрованию не мешают ионы, условная константа устойчивости комплексонатов к-рых на 6 и более порядков меньше.

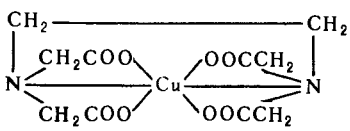
Многообразие приемов К. дает возможность определять практически все катионы и анионы. Метод широко применяют при анализе прир. и пром. объектов. По правильности и воспроизводимости К. несколько уступает гравиметрии, но значительно превосходит ее по экспрессности. В зависимости от способа индикации конечной точки можно титровать р-ры исследуемого в-ва с концентрацией 10^{-4}–10^{-1} М.

Лит. Шварценбах Г., Флашка Г., Комплексонометрическое титрование, пер. с нем., М., 1970, Пршибил Р., Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений, пер. с англ., М., 1975

В. М. Иванов

КОМПЛЕКСО́НЫ, органические хелатообразующие соединения, содержащие в молекуле способные к координации атомы N, S и (или) P, а также карбоксильные, фосфоновые, фосфонистые и др. группы. К.– кристаллич. в-ва, как правило, раств. в воде, не раств. в этаноле и большинстве др. орг. р-рителей; плавятся с разложением. В твердом виде и в р-ре нек-рые К. представляют собой цвиттер-ионы. К.– полиосновные к-ты, диссоциирующие в интервале pH от 2 до 14.

В водных р-рах с катионами (M) переходных *d*- и *f*-элементов, щел.-зем. и нек-рых щелочных металлов К. (L) образуют устойчивые внутрикомплексные соед. – комплексонаты разл. состава: моноядерные кислые (протонированные) MH_xL, средние (нормальные) ML и гидроксокомплексы $M(OH)_xL$; би- и полиядерные M_2L и M_nL; ди- и трикомплексонаты ML_2, ML_3. При наличии в системе неск. разл. катионов и лигандов возможно присутствие гетероядерных $M_xM'_yL$, разнолигандных $ML_xL'_y$ и более сложных по составу комплексонатов (напр., $M_xM'_yL_mL'_n$), в т. ч. полимерных. Высокая устойчивость комплексонатов объясняется тем, что при их образовании замыкаются два, три или более хелатных цикла (металлоцикла), как, напр., в случае комплекса Cu с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты



Для решения широкого круга практич. задач необходим большой ассортимент К. с разл. св-вами. Получено более 200 таких соединений, от строения молекул к-рых зависят их комплексообразующие св-ва. Так, увеличение числа метиленовых звеньев между атомами N в алкилендиаминовом фрагменте или между атомами N и кислотными группами снижает устойчивость комплексонатов мн. металлов, кроме Pd(II), Cd(II), Cu(II), Hg(II) и Ag(I), т. е. приводит к увеличению избирательности К. Пространств. затруднения в их молекулах, наличие таких группировок, как —OH, $—PO_3H_2$, $—AsO_3H_2$, —SH, $—NH_2$, $—N(CH_3)_2$, также влияют на избирательность взаимодействия К. с металлами.

Наиб. широко применяются *этилендиаминтетрауксусная кислота* (комплексон II) $[(HOOCCH_2)_2NCH_2—]_2$ и ее динатриевая соль (комплексон III), нитрилотриуксусная к-та (комплексон I) $N(CH_2COOH)_3$, *диэтилентриаминопентауксусная кислота* $HOOCCH_2N[CH_2CH_2N(CH_2COOH)_2]_2$, а также ряд фосфорилсодержащих К. – *нитрилотриметиленфосфоновая кислота, оксиэтилидендифосфоновая кислота,* этилендиаминтетраметиленфосфоновая к-та $\{[(HO)_2P(O)—CH_2]_2NCH_2—\}_2$. Фосфорилсодержащие К. представляют большой интерес, т. к. они образуют комплексонаты в широком интервале значений pH, в т. ч. в сильно кислых и щелочных средах, со мн. переходными легкогидролизующимися металлами. Высокой устойчивостью отличаются комплексы этих К. с Cu(II), Be(II), Cr(III), Al(III), In(III), Ti(III), Ti(III), U(IV), причем комплексы с Fe(III), Al и Be не раств. в воде. Св-ва комплексонатов можно варьировать, вводя в их состав дополнит. лиганды.

К., как правило, малотоксичны, быстро выводятся из организма.

К. применяются: в качестве титрантов в *комплексонометрии;* для разделения и выделения ионов металлов; для растворения и предотвращения образования разл. отложений (обусловленных, напр., жесткостью воды и коррозией) на пов-сти теплоэнергетич. или др. оборудования; как добавки в цемент и гипс для удлинения сроков их твердения; для стабилизации пищ. продуктов; как ср-во от хлороза растений и анемии животных; для выведения из организма токсичных металлов; в качестве умягчителей воды; как компоненты моющих ср-в, фиксаторов в фотографии и бесцианистых электролитов в гальванотехнике.

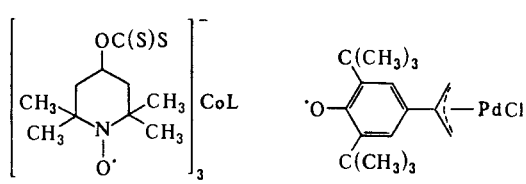
Лит. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И., Комплексоны и комплексонаты металлов, М., 1988, Кабачник М. И. [и др.], «Успехи химии», 1974, т. 43, в. 9, с. 1554–74, Дятлова Н. М., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1984, т. 29, № 3, с. 247–60, Темкина В. Я., Цирюльникова Н. В., Ластовский Р. П., там же, с. 293–315, Полынова Т. Н., Порай-Кошиц М. А., в сб. Итоги науки и техники, сер. Кристаллохимия, т. 18, М., 1984, с. 64–274, Вельтищев Ю. Е. [и др.], «Хим.-фармацевт. ж.», 1983, т. 17, № 3, с. 282–98, Maier L., «Phosphorus and Sulfur and the Related Elements», 1983, v. 14, № 3, p. 295–322

Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина

КОМПЛЕКСООБРАЗУ́ЮЩИЕ ИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ, то же, что *селективные ионообменные смолы.*

КО́МПЛЕКСЫ МЕТА́ЛЛОВ С РАДИКА́ЛЬНЫМИ ЛИГА́НДАМИ, содержат в координац. сфере металла в качестве лигандов своб. радикалы. Наиб. изучены комплексы с пространственно-затрудненными нитроксильными, феноксильными и семихиноновыми лигандами.

По типу связи металл – лиганд выделяют две основные группы. К первой относятся комплексы, в к-рых металл непосредственно не взаимод. с радикальным центром и связь металла с лигандом осуществляется σ- или π-связями, а также с участием неподеленных электронных пар. К этой группе относятся соед. с нитроксильными и феноксильными лигандами, содержащими функц. группы, такие как азометиновая, ксантогенатная, дипиридильная, β-дикетонатная, аллильная, порфириновая и др., напр.



L – разл. лиганды в координац. сфере металла. Комплексы с нитроксильными лигандами получают р-циями без затрагивания своб. валентности лиганда, к-рые осуществляются традиционными для каждой функц. группы синтетич. методами, а с феноксильными – окислением диамагнитных комплексов металлов, содержащих лиганды с фенольными группами.

Методом ЭПР в комплексах этой группы обнаружено незначит. изменение распределения спиновой плотности по сравнению со своб. лигандом. В комплексах, содержащих 2–4 радикальных лиганда, обнаружен спиновый обмен неспаренных электронов лигандов, скорость к-рого определяется структурой комплекса и природой металла; в комплексах, содержащих парамагнитные ионы металла,– обмен неспаренных электронов лиганда и металла.

Ко второй группе относятся комплексы, в к-рых связь металл–лиганд осуществляется взаимод орбитали радикального центра с вакантными орбиталями атома металла, напр. относительно неустойчивые комплексы нитроксильных радикалов с к-тами Льюиса (см. ф-лу I).

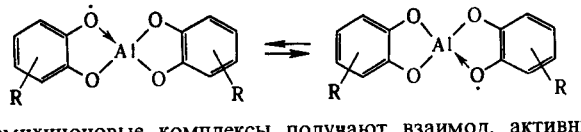
I

К этой группе относятся также *орто*-семихиноновые системы, к-рые в зависимости от природы металла и его лигандного окружения могут находиться в виде ионных пар (ф-ла II), феноксильных радикалов (III), в к-рых возможна миграция металлоорг. фрагмента между атомами О лиганда, хелатных комплексов (IV), в к-рых атом металла связан с атомами О лиганда тремя электронами, и комплексов со своб валентностью на атоме металла (V):

II III IV V

Между этими структурами возможен переход, зависящий от природы лигандного окружения металла.

Полилигандные семихиноновые комплексы могут существовать в виде монорадикалов, анион-радикалов и полирадикалов; для каждой из них возможен внутримол. обмен своб. валентности и связи («блуждающая валентность»), напр.:



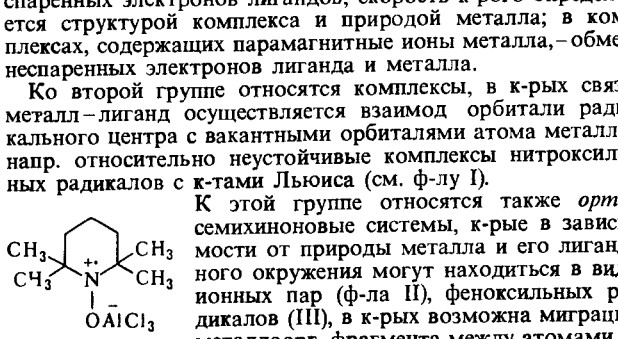
Семихиноновые комплексы получают взаимод. активных форм элементов II–IV гр. периодич. системы (напр., амальгамы металлов, белый P, желтый As) или металлоорг. соед. с *орто*-хинонами, а также обменными р-циями семихинолятов щел. металлов с галогенидами др. элементов.

Лит Абакумов Г А, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1979, т 24, № 2, с 156–60, Милаева Е Р [и др], «Успехи химии», 1982, т 51, в 10, с 1638–73, Кабачник М И [и др], в сб Итоги науки и техники Сер Органическая химия, т 5, М, 1984, с 3 130

А И Прокофьев

КО́МПЛЕКСЫ ПЕРЕХО́ДНЫХ МЕТА́ЛЛОВ С σ-СВЯ́ЗЬЮ МЕТА́ЛЛ–УГЛЕРО́Д, известны для всех переходных металлов, кроме технеция Среди этих комплексов (К.) различают соед. след. типов 1) MR_n, где R – углеводородный лиганд, напр. $Ti(CH_2C_6H_5)_4$, $W(CH_3)_6$, 2) MR_nX_m, где X – ацидолиганд (остаток к-ты), напр. $Ti(CH_3)Cl_3$, $W(C_6H_5)Cl_5$; 3) комплексы, содержащие помимо R т. наз. стабилизирующие лиганды (циклопентадиенил, CO, фосфины и др.) и циклометаллированные системы, напр. $Mo(C_5H_5)(CO)_3CH_3$, *транс*-$Pt(PPh_3)_2(Ph)_2$, соед. ф-лы I. Устойчивость К, как правило, увеличивается при переходе от К. первого типа к К третьего типа. Роль лигандов в увеличении устойчивости сводится к блокированию своб. координац. мест, необходимых для легкой деструкции. Наиб. устойчивы К. с лигандным окружением, позволяющим металлу иметь 18-электронную оболочку следующего за ним инертного газа (правило Сиджвика) В зависимости от природы R стабильность К., как правило, уменьшается в ряду: 1-норборнил > $C_6H_5CH_2$ > > $(CH_3)_3SiCH_2 \approx (CH_3)_3CCH_2 > C_6H_5 > CH_3 \gg C_2H_5 >$ вторичный, третичный Alk. Перфторалкильные соед. устойчивее алкильных, хелатные – нехелатных. Устойчивость К. определяется кинетич. фактором, т.е. возможностью протекания процессов разложения, имеющих низкую энергию активации. Наиб. легко разложение происходит по механизму β-элиминирования алкенов:

I



→ H[M] + , где [M] – металл с лигандным окружением. При отсутствии β-атомов водорода устойчивость К. заметно повышается и осн. путями разложения становится гомолиз связи C — M по р-ции $[M]R \rightarrow [M]^{\cdot} + R^{\cdot}$ или α-элиминирование с образованием карбеновых комплексов $[M]CH_2CR_3 \rightarrow H[M]{=}CHCR_3$. При наличии в координац. сфере гидридного лиганда или неск. групп R возможно восстановит. элиминирование: $H[M]R \rightarrow [M] + RH$ и $R[M]R \rightarrow [M] + R_2$. Энергии связи C—M для К. близки к энергиям связи аналогичных соед. непереходных металлов, однако К. более неустойчивы и реакционноспособны.

Осн. хим. р-ции К.: внедрение по σ-связи C—M (р-ции 1 и 2); расщепление σ-связи C—M к-тами, солями Hg и галогенами (р-ции 3–5); σ–π-перегруппировки при наличии в лиганде кратных связей (р-ция 6).

$$[M]R + CO \rightarrow [M]COR \quad (1)$$
$$[M]R + CH_2{=}CH_2 \rightarrow [M]CH_2CH_2R \quad (2)$$
$$[M]R + HX \rightarrow [M]X + RH \quad (3)$$
$$[M]R + HgCl_2 \rightarrow [M]Cl + RHgCl \quad (4)$$
$$[M]R + Hal_2 \rightarrow [M]Hal + RHal \quad (5)$$
$$[M](\eta^1\text{-}CH_2CH{=}CH_2) + H^+ \rightarrow [M(\eta^2\text{-}CH_2{=}CHCH_3)]^+ \quad (6)$$

Получают К. действием реактивов Гриньяра или орг. производных металлов I и II гр. на галогенидные комплексы металлов, взаимод. анионных комплексов металлов с орг. галогенидами, окислит. присоединением орг. галогенидов к нейтральным комплексам переходных металлов в степени окисления 0 и 2, циклометаллированием, элиминированием CO или SO_2 соотв. из ацильных или сульфинатных производных, внедрением олефинов по связи M—H. К.–промежуточные соед. в промышленно важных процессах, напр. в стереоспецифич. полимеризации олефинов, их изомеризации, метатезисе и гидроформилировании. Нек-рые К. встречаются в природе, напр. соединения группы витамина B_{12}.

Лит Макарова Л Г, в кн Методы элементоорганической химии ii-Комплексы переходных металлов с диенами, аренами, соединения с σ-связью М–С, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1976, гл 3, с 229–349, Коттон Ф, Уилкинсон Дж, Основы неорганической химии, пер с англ, М, 1979, гл 29 31, Davidson P T, Lappert M F, Pearce R, «Chem Rev», 1976, v 76, № 2, p 219 42

Н А Устынюк

КО́МПЛЕКСЫ С ПЕРЕНО́СОМ ЗАРЯ́ДА, см. *Молекулярные комплексы.*

КОМПЛЕМЕ́НТ (система комплемента) (от лат. complementum – дополнение), группа глобулярных белков сыворотки крови животных и человека, представляющих собой часть иммунной системы организма. При попадании в организм инфицирующих его бактерий или вирусов, нек-рых токсинов или возникновении собственных трансформированных клеток происходит активация К, в результате чего клетки-мишени лизируются (разрушаются), а токсины и вирусы нейтрализуются. Поэтому систему К. рассматривают наряду с макрофагами как передовой рубеж иммунной защиты организма.

В ходе активации К происходит каскад последоват. р-ций специфич. ограниченного ферментативного протеолиза, при к-рых неактивные компоненты К. переходят в активное

состояние в результате отщепления пептидных фрагментов. Последние обладают разл. физиол. активностью и м. б. анафилатоксинами (вызывают сокращения гладкой мускулатуры, увеличивают проницаемость сосудов и др.), факторами хемотаксиса (обеспечивают направленное перемещение клеток) и лейкоцитоза, медиаторами р-ций иммунного ответа, участвовать в активации макрофагов и лимфоцитов, в регуляции продуцирования антител, а также выполнять нек-рые др. ф-ции. Фрагменты активир. компонентов К. (продукты их ферментативного расщепления) управляют также биосинтезом и освобождением *интерлейкинов*, *простагландинов* и *лейкотриенов*. К. обусловливает нарушения иммунных р-ций (полиморфизм отдельных компонентов и факторов К. связан с предрасположенностью организма к аутоиммунным заболеваниям) и освобождение гистамина при аллергич. р-циях немедленного типа.

Активация К. включает этапы инициации (узнавания), амплификации (усиления ответа) и мембранной атаки. В активации К. по т. наз. классич. пути (см. рис.) участвуют 9

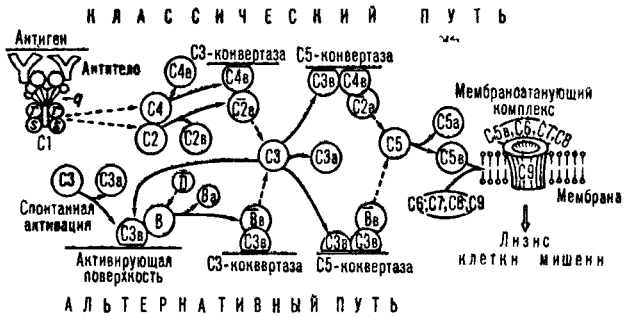


Схема активации комплемента. Сплошные стрелки показывают пути превращений компонентов комплемента, пунктирные стрелки проведены от фермента к его субстрату.

компонентов (C1 – C9). Она происходит на комплексах антиген – антитело, образованных *иммуноглобулинами* (Ig) классов G и M и содержащих в случае IgG по крайней мере две близко расположенные молекулы иммуноглобулина, с к-рыми связывается субкомпонент C1q (мол. м. 459,3 тыс.), состоящий из 6 субъединиц, каждая из к-рых содержит глобулярную часть (она связывается с C_H2-доменом IgG) и коллагеноподобную структуру. С этого начинается стадия узнавания. Шесть трехцепочечных коллагеновых фибрилл объединены в центр. домене C1q в общий жгут. С фибриллами при участии ионов Ca^{2+} связаны др. субкомпоненты C1 – C1r и C1s (на рис. обозначены r и s) в виде тетрамера $(C1r)_2(C1s)_2$. Эти субкомпоненты представляют собой проферменты протеиназ серинового типа, активирующиеся в результате расщепления пептидной связи и имеющие мол. м. ок. 83 тыс. Далее происходит активация C1r, по-видимому, в результате конформац. изменений C1q при сорбции его на комплексе антиген – антитело. Активированный C1r (черточкой сверху обозначены формы, обладающие ферментативной активностью) в свою очередь активирует C1s. Последний инициирует разветвленный каскад р-ций. Процесс контролируется ингибитором C1Inh, действующим на протеиназы C1r и C1s; белковые ингибиторы протеиназ трипсина и химотрипсина, содержащиеся в крови, не действуют на эти и др. протеиназы К.

Компоненты C4 и C2 (мол. м. соотв. 201 тыс. и 108 тыс.) под действием C1s отщепляют анафилатоксины C4a и C2b (мол. м. соотв. 8 тыс. и 34 тыс.) с образованием активир. компонентов C4b и C2a (мол. м. соотв. 193 тыс. и 74 тыс.). Компоненты C4b и C2a образуют комплекс C4bC2a (т. наз. C3-конвертаза), в к-ром C2a содержит активный центр, а C4b связывается с мембраной клетки-мишени путем взаимод. β-карбоксильной группы аспарагиновой к-ты (до этого связанной с SH-группой остатка цистеина) с гидроксильной группой соед., образующих клеточную пов-сть. Такая мембраносвязанная C3-конвертаза активирует C3 (мол. м. 186 тыс.) с образованием анафилатоксина C3a (мол. м. 9 тыс.) и активир. молекулы C3b (мол. м. 177 тыс.), связывающейся ковалентно с клеточной мембраной по тому же механизму, что и C4b. Тиолсложноэфирная связь в этих молекулах конкурентно гидролизуется водой, поэтому активир. молекулы в р-ре существуют столь иепродолжит. время, что активность сохраняют лишь молекулы, связавшиеся с мембраной клетки, с к-рой связана C3-конвертаза.

Связывание C3b приводит к образованию C5-конвертазы – C4bC2aC3b, в к-рой C3b служит для сорбции субстрата C5 (мол. м. 180 тыс.) и его конформац. перестройки, делающей молекулы C5 доступными для гидролиза, в результате к-рого образуются два фрагмента – анафилатоксин C5a (мол. м. 11 тыс.), обладающей хемотаксич. активностью для гранулоцитов (вид лейкоцитов), и C5b (мол. м. 170 тыс.). Последний способен образовывать комплекс с C6, а затем с C7 и C8. Образующийся комплекс присоединяет неск. молекул C9 и формирует траисмембранный канал в клетке (диаметр ок. 10 нм), через к-рый свободно проходят ионы и низкомол. в-ва. В результате этого внутри клетки растет осмотич. давление, к-рое и приводит к разрыву клеточной оболочки и лизису. Один из регуляторных факторов этого процесса – белок S, связывающийся с комплексом C5bC6C7C8C9, что мешает фиксированию его на мембране и формированию мембраноатакующего комплекса.

В регуляции активации К. по классич. пути участвует также C4-связывающий белок (мол. м. 600 тыс.), к-рый способствует ферментативному разрушению C4b под действием фактора I (мол. м. 88 тыс.). Дальнейшие превращ. C4b и C3b приводят к ряду функционально активных пептидов. Одни из них связываются со специфич. рецепторами на клетках иммунной системы, другие проявляют иные физиол. св-ва (напр., C3e стимулирует лейкоцитоз).

Активация К. по альтернативному пути инициируется пов-стью клетки с регулярной (напр., полисахаридной) структурой. Такая пов-сть способна акцептировать образующийся активир. фрагмент C3b. На мембраносвязанном C3b сорбируется (в присут. ионов Mg^{2+}) фактор B (мол. м. 92 тыс.), активирующийся ферментом – фактором D (мол. м. 25 тыс.). После отщепления от фактора B фрагмента Ba (мол. м. 32 тыс.) образуется фермент Bb (мол. м. 60 тыс.), к-рый с C3b образует комплекс (C3bBb) – C3-конвертазу альтернативного пути. C3-конвертаза аналогично классич. пути активации превращ. в комплекс (C3bBbC3b) – C5-конвертазу альтернативиого пути. В дальнейшем активация осуществляется так же, как в классич. схеме.

Регуляция активации К. по альтернативному пути осуществляется следующим образом. Образованию C3bBb препятствует фактор H (мол. м. 150 тыс.), к-рый совместно с фактором I способствует ферментативному расщеплению C3b. В то же время C3bBb стабилизирует связывающийся с C3b белок пропердин (мол. м. 150 тыс.).

Обнаружено также, что C3bBb способен активировать компоненты C4 и C2 (с образованием классич. C3-конвертазы) и проферментную форму фактора D.

Увеличение или уменьшение содержания К. в организме наблюдается при мн. заболеваниях, напр. при воспалит. процессах, аутоиммунных и онкологич. заболеваниях. Препараты К. (сыворотка крови морской свинки) используют в диагностике при проведении р-ции связывания К. – определении кол-ва антител в крови (напр., в р-ции Вассермана).

Лит.: Кульберг А. Я., Молекулярная иммунология, М., 1985, с. 166 90; Козлов Л. В. [и др.], «Биоорганическая химия», 1982, т. 8, № 5, с. 652 59; там же, 1983, т. 9, № 8, с. 1047–55; Reid K. B. M., «Biochem. Soc. Trans.», 1983, v. 11, pt 1, p. 1–12; Muller-Eberhard H. J., Schreiber R. D., «Adv. Immunol.», 1980, v. 29, p. 1–53.

Л. В. Козлов.

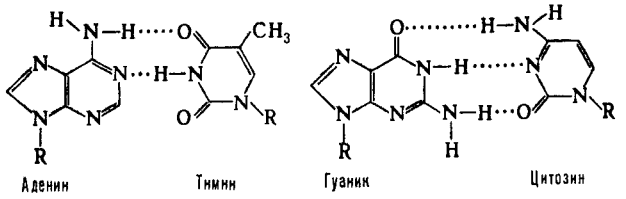
КОМПЛЕМЕНТА́РНОСТЬ в химии, пространственное соответствие структур двух молекул (разных или одинаковых), благодаря к-рому возможно образование между ними водородных связей и осуществление межмол. взаимодействий. В широком смысле также взаимное соответствие

противоположных электростатич. зарядов на молекулах и энергий сопряженных р-ций. В последнем случае рассматриваются параллельно протекающие р-ции, связанные друг с другом так, что стадия, сопровождающаяся выделением энергии, сопряжена со стадией, для осуществления к-рой необходимо потребление энергии.

Наиб. распространено, особенно в биохимии и биоорг. химии, понятие структурной К. Благодаря этому виду К., к-рое осуществляется по принципу «ключ – замок», образуются комплексы антиген – антитело, фермент – субстрат, четвертичная структура белков, вторичная и третичная структура нуклеиновых к-т. В последнем случае К. проявляется особенно ярко.

К. аденина тимину и гуанина цитозину (в узком смысле термин «К.» иногда употребляется именно для этого случая) открыта Дж. Уотсоном и Ф. Криком в 1953 и легла в основу построенной ими модели двойной спирали ДНК.

Данный тип К. реализуется благодаря образованию водородных связей между протонодонорными и протоноакцепторными группами в азотистых основаниях (см. рис.). При



Водородные связи (обозначены точками) между комплементарными основаниями, входящими в ДНК и РНК; R остаток фосфорилированной пентозы.

этом образуются специфич. пары комплементарных оснований, имеющие почти одинаковые размеры. Поэтому двойная спираль имеет очень однородную регулярную структуру, мало зависящую от конкретной последовательности оснований – св-во очень важное для обеспечения универсальности механизмов репликации (самовоспроизведение ДНК или РНК), транскрипции (синтез РНК на ДНК-матрице) и трансляции (синтез белков на РНК-матрице). В каждом из этих т. н. матричных процессов К. играет определяющую роль. Напр., при трансляции важное значение имеет К. между тройкой оснований матричной РНК (т. н. кодоном, см. *Генетический код*) и тройкой оснований транспортной РНК (поставляют во время трансляции аминокислоты). К. определяет также вторичную структуру нуклеиновых к-т. Одноцепочечные РНК благодаря К. оснований, навиваясь сами на себя, образуют относительно короткие двухспиральные области («шпильки» и «петли»), соединенные одноцепочечными участками. К. в отдельных парах оснований ДНК может нарушаться из-за появления отклонений в их строении, к-рые могут возникать спонтанно или в результате действия разл. факторов (химических и физических). Следствием этих изменений м. б. мутации.

К. лежит в основе мн. явлений биол. специфичности, связанных с «узнаванием» на мол. уровне, – ферментативного катализа, самосборки биол. структур, высокой точности передачи генетич. информации и др.

Лит.: Мецлер Д., Биохимия, пер. с англ., т. 2, М., 1980, с. 42–45; Стент Г., Кэлиндар Р., Молекулярная генетика, пер. с англ., М., 1981, с. 172–74.

В. И. Иванов.

КОМПОЗИ́ТЫ, то же, что *композиционные материалы.*

КОМПОЗИЦИО́ННЫЕ МАТЕРИАЛЫ (композиты) (от лат. compositio – составление), многокомпонентные материалы, состоящие из полимерной, металлич., углеродной, керамич. или др. основы (матрицы), армированной наполнителями из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц и др. Путем подбора состава и св-в наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатац. и технол. св-в. Использование в одном материале нескольких матриц (полиматричные К. м.) или наполнителей разл. природы (гибридные К. м.) значительно расширяет возможности регулирования св-в К. м.

Армирующие наполнители воспринимают осн. долю нагрузки К. м. По структуре наполнителя К. м. подразделяют на волокнистые (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), слоистые (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями), дисперсноармированные, или дисперсноупрочненные (с наполнителем в виде тонкодисперсных частиц). Матрица в К. м. обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения в наполнителе, определяет тепло-, влаго-, огне- и хим. стойкость. По природе матричного материала различают полимерные, металлич., углеродные, керамич. и др. композиты. Подробнее о ф-ции матрицы и армирующего наполнителя, а также о технологии получения волокнистых полимерных К. м. см. *Армированные пластики.*

Наиб. применение в технике получили К. м., армированные высокопрочными и высокомодульными непрерывными волокнами. К ним относят: полимерные К. м. на основе термореактивных (эпоксидных, полиэфирных, феноло-формальд., полиимидных и др.) и термопластичных связующих, армированных стеклянными (*стеклопластики*), углеродными (*углепластики*), орг. (*органопластики*), борными (*бор-пластики*) и др. волокнами; металлич. К. м. на основе сплавов Al, Mg, Cu, Ti, Ni, Cr, армированных борными, углеродными или карбидкремниевыми волокнами, а также стальной, молибденовой или вольфрамовой проволокой; К. м. на основе углерода, армированного углеродными волокнами (углерод-углеродные материалы); К. м. на основе керамики, армированной углеродными, карбидкремниевыми и др. жаростойкими волокнами и SiC.

При использовании углеродных, стеклянных, арамидных и борных волокон, содержащихся в материале в кол-ве 50–70%, созданы композиции (см. табл.) с уд. прочностью и

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Матрица	Армирующий наполнитель	Плотность, г/см³	$\sigma_{раст}$, ГПа	Модуль упругости, ГПа
		Полимерные		
Эпоксидная	Стеклянное волокно	1,9–2,2	1,2–2,5	50–68
	Органическое (арамидное) волокно	1,3–1,4	1,7–2,5	75–90
	Углеродное волокно	1,4–1,5	0,8–1,5	120–220
	Борное волокно	2,0–2,1	1,0–1,7	220
		Металлические		
Алюминиевая	Борное волокно	2,6	1,0–1,5	220–250
	Углеродное волокно	2,3	0,8–1,0	200–220
Магниевая	Борное волокно	2,0	0,7–1,0	200–220
	Углеродное волокно	1,8	0,6–0,8	180–220
Никелевая	Вольфрамовая проволока	12,5	0,8	265
	Молибденовая проволока	9,3	0,7	235
		Углеродные		
Углеродная	Углеродное волокно	1,5–1,8	0,35–1,0*	120–220
		Керамические		
Керамическая	Волокно карбида кремния	3,2	0,48*	

* Прочность при изгибе.

уд. модулем упругости в 2–5 раз бо́льшими, чем у обычных конструкц. материалов и сплавов. Кроме того, волокнистые К. м. превосходят металлы и сплавы по усталостной прочности, термостойкости, виброустойчивости, шумопоглощению, удариой вязкости и др. св-вам. Так, армирование сплавов Al волокнами бора значительно улучшает их мех. характеристики и позволяет повысить т-ру эксплуатации сплава с 250–300 до 450–500 °С. Армирование проволокой (из W и Mo) и волокнами тугоплавких соед. используют при создании жаропрочных К. м. на основе Ni, Cr, Co, Ti и их

сплавов. Так, жаропрочные сплавы Ni, армированные волокнами, могут работать при 1300–1350 °С.

При изготовлении металлич. волокнистых К. м. нанесение металлич. матрицы на наполнитель осуществляют в осн. из расплава материала матрицы, электрохим. осаждением или напылением. Формование изделий проводят гл. обр. методом пропитки каркаса из армирующих волокон расплавом металла под давлением до 10 МПа или соединением фольги (матричного материала) с армирующими волокнами с применением прокатки, прессования, экструзии при нагр. до т-ры плавления материала матрицы (см. также *Металлополимеры*).

Один из общих технол. методов изготовления полимерных и металлич. волокнистых и слоистых К. м. – выращивание кристаллов наполнителя в матрице непосредственно в процессе изготовления деталей. Такой метод применяют, напр., при создании эвтектич. жаропрочных сплавов на основе Ni и Co. Легирование расплавов карбидными и интерметаллич. соед., образующими при охлаждении в контролируемых условиях волокнистые или пластинчатые кристаллы, приводит к упрочнению сплавов и позволяет повысить т-ру их эксплуатации на 60–80 °С.

К. м. на основе углерода сочетают низкую плотность с высокой теплопроводностью, хим. стойкостью, постоянством размеров при резких перепадах т-р, а также с возрастанием прочности и модуля упругости при нагреве до 2000 °С в инертной среде. О методах получения углерод-углеродных К. м. см. *Углепластики.*

Высокопрочные К. м. на основе керамики получают при армировании волокнистыми наполнителями, а также металлич. и керамич. дисперсными частицами. Армирование непрерывными волокнами SiC позволяет получать К. м., характеризующиеся повыш. вязкостью, прочностью на изгиб и высокой стойкостью к окислению при высоких т-рах. Однако армирование керамики волокнами не всегда приводит к значит. повышению ее прочностных св-в из-за отсутствия эластичного состояния материала при высоком значении его модуля упругости. Армирование дисперсными металлич. частицами позволяет создать керамико-металлич. материалы (*керметы*), обладающие повыш. прочностью, теплопроводностью, стойкостью к тепловым ударам. При изготовлении керамич. К. м. обычно применяют горячее прессование, прессование с послед. спеканием, шликерное литье (см. также *Керамика*).

Армирование материалов дисперсными металлич. частицами приводит к резкому повышению прочности вследствие создания барьеров на пути движения дислокаций. Такое армирование гл. обр. применяют при создании жаропрочных хромоникелевых сплавов. Материалы получают введением тонкодисперсных частиц в расплавленный металл с послед. обычной переработкой слитков в изделия. Введение, напр., ThO_2 или ZrO_2 в сплав позволяет получать дисперсноупрочненные жаропрочные сплавы, длительно работающие под нагрузкой при 1100–1200 °С (предел работоспособности обычных жаропрочных сплавов в тех же условиях – 1000–1050 °С).

Перспективное направление создания высокопрочных К. м. – армирование материалов нитевидными кристаллами («усами»), к-рые вследствие малого диаметра практически лишены дефектов, имеющихся в более крупных кристаллах, и обладают высокой прочностью. Наиб. практич. интерес представляют кристаллы Al_2O_3, BeO, SiC, B_4C, Si_3N_4, AlN и графита диаметром 1–30 мкм и длиной 0,3–15 мм. Используют такие наполнители в виде ориентированной пряжи или изотропных слоистых материалов наподобие бумаги, картона, войлока. К. м. на основе эпоксидной матрицы и нитевидных кристаллов ThO_2 (30% по массе) имеют $\sigma_{раст}$ 0,6 ГПа, модуль упругости 70 ГПа. Введение в композицию нитевидных кристаллов может придавать ей необычные сочетания электрич. и магн. св-в.

Выбор и назначение К. м во многом определяются условиями нагружения и т-рой эксплуатации детали или конструкции, технол. возможностями. Наиб. доступны и освоены полимерные К. м. Большая номенклатура матриц в виде термореактивных и термопластич. полимеров обеспечивает широкий выбор К. м. для работы в диапазоне от отрицат. т-р до 100–200 °С – для органопластиков, до 300–400 °С – для стекло-, угле- и боропластиков. Полимерные К. м. с полиэфирной и эпоксидной матрицей работают до 120–200°, с феноло-формальдегидной – до 200–300 °С, полиимидной и кремнийорг. – до 250–400 °С. Металлич. К. м. на основе Al, Mg и их сплавов, армированные волокнами из B, C, SiC, применяют до 400–500 °С; К. м. на основе сплавов Ni и Co работают при т-ре до 1100–1200 °С, на основе тугоплавких металлов и соед. – до 1500–1700 °С, на основе углерода и керамики – до 1700–2000 °С.

Использование композитов в качестве конструкц., теплозащитных, антифрикц., радио- и электротехн. и др. материалов позволяет снизить массу конструкции, повысить ресурсы и мощности машин и агрегатов, создать принципиально новые узлы, детали и конструкции. Все виды К. м. применяют в хим., текстильной, горнорудной, металлургич. пром-сти, машиностроении, на транспорте, для изготовления спортивного снаряжения и др.

Лит Композиционные материалы волокнистого строения, К., 1970, Пластики конструкционного назначения, М., 1974, Конкин А. А., Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы, М., 1974, Композиционные материалы, пер. с англ., т. 1–8, М., 1978, Наполнители для полимерных композиционных материалов, пер. с англ., М., 1981, Сайфулин Р. С., Неорганические композиционные материалы, М., 1983, Справочник по композиционным материалам, под ред. Д. Любина, пер. с англ., кн. 1, 2, М., 1988, Основные направления развития композиционных термопластичных материалов, М., 1988, Handbook of composites, ser. ed. by A. Kelly, Ju. N. Rabotnov, v. 1, Amst., 1985

В. Н. Тюкаев.

КОМПОНЕ́НТ СИСТЕ́МЫ, см. *Многокомпонентные системы.*

КОМПРЕ́ССОРНЫЕ МАСЛА́, нефтяные или синтетич. (кремнийорг., алкилбензолы, эфиры пентаэритрита и др.) масла, используемые в поршневых и роторных компрессорах для улучшения герметичности камер сжатия, уменьшения трения и износа, отвода теплоты. Вязкость К. м. 7–30 $мм^2/с$ при 100 °С, т. всп. 190–275 °С. Они отличаются низкой испаряемостью, высокой термич. стабильностью (до 250 °С) и хим. стойкостью по отношению к сжимаемым в компрессорах газам (воздух, O_2, CO_2, C_2H_2 и др.), хорошими противоизносными св-вами. К маслам для компрессоров холодильных установок предъявляются особые требования, обусловленные непрерывным контактом К. м. с хладагентом, а также постоянным изменением т-ры и давления среды. Вязкость этих масел 11–35 $мм^3/с$ при 50 °С, т. всп. 160–225 °С. Нефтяные масла получают обычно селективной, реже кислотно-контактной очисткой масляных дистиллятов. Для улучшения их эксплуатац. св-в вводят антиокислит., антикорроз. и депрессорные присадки (0,02–1,0% по массе), иногда масла для придания повыш. морозостойкости загущают полимерными присадками (напр., 2–3% полиметилметакрилатов, полиизобутиленов).

Лит Товарные нефтепродукты Справочник, 2 изд., М., 1978, Воропай П. И., Шленов А. А., Повышение надежности и экономичности поршневых компрессоров, М., 1980

В. В. Синицын

КОМПРЕ́ССОРНЫЕ МАШИ́НЫ, применяют гл. обр. для перемещения и сжатия газов, а также их сжижения, охлаждения и др. Перемещение газа осуществляется под действием разности давлений на двух участках потока в замкнутых каналах (трубопроводах, газоходах и т. д.) или без них. В последнем случае перемещение газов наз. вентиляцией. Необходимая разность давлений определяется требуемой скоростью газового потока и допускаемым гидравлич. сопротивлением системы, возникающим при движении газа по трубопроводу.

Перепад давлений, обеспечивающий перемещение газов, достигается с помощью их сжатия, или компримирования. Конечное давление при сжатии зависит от условий теплообмена газа с окружающей средой. Согласно теории, газ может сжиматься изотермически или адиабатически. При изотермич. сжатии вся расходуемая энергия превращ. в теплоту, к-рая полностью отводится в окружающую среду. При адиабатич. сжатии теплообмен с ней отсутствует и вся

выделяющаяся теплота затрачивается на возрастание внутр энергии газа и повышение его т-ры Действит процесс сжатия политропический и рассматривается как совокупность последоват изменений равновесных состояний газа При этом изменяется его т-ра н часть теплоты отводится в окружающую среду

Реальный процесс компримирования приближенно описывается ур-нием политропы $pV^n = \text{const}$, где p, V соотв давление газа и его уд объем, n параметр (показатель политропы), определяемый св-вами, кол-вом газа и его теплообменом с окружающей средой, а также работой сил трения Показатель n обычно переменен, поэтому такой процесс принято заменять условным, к-рый эквивалентен действительному с $n = \text{const}$ Работа L, затрачиваемая на повышение давления газа массой 1 кг в К м любого типа, равна сумме работ сжатия ($L_{сж}$) и перемещения газа $L = L_{сж} + L_{выт} + L_{вх}$, где $L_{выт}$ и $L_{вх}$ – работы, совершаемые соотв после сжатия при вытеснении газа из рабочих полостей машины и при входе газа в них В общем случае $L = \int_1^2 Vdp$, а при политропич сжатии идеального газа

$$L_{пол} = \frac{n}{n-1} p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{n}{n-1} (p_2 V_2 - p_1 V_1),$$

где V_1 и V_2 – уд объем газа соотв до и после машины, p_1 – начальное давление, или давление всасывания, p_2 конечное давление, или давление нагнетания Т-ра газа в конце политропич сжатия $T_2 = T_1 (p_2/p_1)^{(n-1)/n}$ Теоретически наиб выгодно изотермич сжатие, поскольку при этом затраты энергии К м на уменьшение уд объема и перемещение газа минимальны Однако полное изотермич сжатие практически неосуществимо и для приближения к нему сжимаемый газ в ряде случаев охлаждают, понижая т-ру стенок рабочих полостей машины

В завнсимости от величнны повышения давления (отношение p_2/p_1, устар – степень сжатия) К м подразделяют на вентиляторы, газодувки и компрессоры

Вентиляторы ($p_2/p_1 < 1{,}1$) применяют в системах пром вентиляции (см *Охрана труда*), тягодутьевых (см *Градирни*), пневмотранспортных (см *Пневмо- и гидротранспорт*) и др установках В соответствии с величиной p_2 различают машины низкого (до 1 кПа), среднего (1 3 кПа) и высокого (до 15 кПа) давления Вентиляторы м б одно- и многоступенчатые, одно- и двустороннего всасывания, горизонтальные и вертикальные (по положению оси рабочего органа – колеса в виде барабана либо пропеллера с профилир лопатками)

По направлению потока газа в колесе вентиляторы бывают радиальные, осевые, диаметральные и диагональные (рис 1) В радиальных, или центробежных, машинах газ

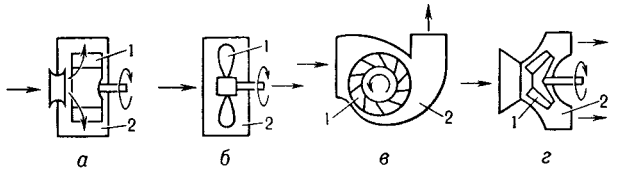


Рис 1 Вентиляторы *а* радиальный осевой *в* диаметральный *г* диаго нальный 1 рабочее колесо 2 корпус

через направляющий аппарат всасывается вдоль оси вращения колеса в каналы между его лопатками При вращении колеса под действием центробежной силы газ перемещается по спиральному корпусу и удаляется по направлению радиуса в выпускное отверстие, создавая на выходе избыточное давление В осевых вентиляторах газ проходит вдоль оси, не изменяя направления, в диаметральных машинах газ пересекает колесо по диаметру, в диагональных (прямоточных) вентилягорах газ с лопаток поступает по диагонали в кольцевой кожух, из к-рого выходит в осевом направлении Наиб распространены радиальные и осевые вентиляторы Последние проще в изготовлении, менее металлоемки, чем центробежные машины, однако развивают меньшее давление Их целесообразно применять в коротких газопроводящих системах для подачи больших объемов газа при малом напоре В разветвленных сетях (напр, пром вентиляции) обычно используют центробежные машины

Осн показатели (давление, производительность, мощность, кпд) работы вентиляторов, как и других К м, находят путем расчета вентиляционных либо иных систем и по спец графикам Нормальная эксплуатация вентиляторов определяется условиями их работы Напр, при значит колебаниях расхода и давления воздуха затруднительно обеспечить устойчивое функционирование вентиляц сети с помощью одной машины, поэтому соединяют параллельно либо последовательно неск вентиляторов В случае необходимости существенно увеличить при постоянном давлении производительность машин применяют их параллельное соединенне, для значит повышения давления при той же производительности - последовательное

Газодувки, или нагнетатели ($1{,}1 < p_2/p_1 < 3{,}5$), создают давление от 0,015 до 0,115 МПа и используются для пневмотранспорта, при рециркуляции горячих газов в сушилках и топочных газов в печах, для предварит сжатия воздуха или его смеси с топливом (т наз наддув) перед подачей в двигатели внутр сгорания и др К газодувкам относятся также вакуум-насосы (см *Насосы*) и эксгаустеры Последние характеризуются большой производительностью и применяются для отсасывания газов, напр пыльного воздуха, из производств помещений, газ всасывается при пониж давлении, сжимается до давления, равного атмосферному либо превышающего его, и выбрасывается в атмосферу

Компрессоры ($p_2/p_1 > 3{,}5$) применяют для перемещения по трубопроводам сжимаемых при охлаждении газов, перемешивания и распыливания жидкостей, увеличения степени превращ исходных в-в и т п Эти машины подразделяют на вакуумные (начальное давление ниже атмосферного, т е $p_1 < 0{,}115$ МПа), низкого ($p_2 = 0{,}115 - 1$ МПа), среднего (1 10 МПа), высокого (10–100 МПа) и сверхвысокого (св 100 МПа) давления Компрессоры бывают одно- и многоступенчатые, одно- и многосекционные (секция единичная ступень либо группа ступеней, после к рой газ отводится в холодильник или направляется потребителю) Прочностная характеристика ступени либо секции, конструктивные особенности предохранительных и др клапанов и применяемые материалы определяются рабочим давлением, размеры ступени (напр, диаметр рабочего органа – цилиндра, колеса и т п) производительностью Q, или объемом газа, перемещаемого машиной в единицу времени Компрессорная установка кроме собственно компрессора с приводом включает межступенчатую и концевую теплообменную аппаратуру, влагомаслоотделнтели, трубопроводы, а также контрольно-измерит приборы, ср-ва защиты (вибрационной, акустической и т д) и автоматики

По принципу сжатия различают объемные и динамич компрессоры В первом случае компримирование происходит вследствие периодич уменьшения объема, занимаемого газом, во втором – в результате непрерывного ускорения потока газа с преобразованием подводимой к нему внеш энергии последовательно в кинетич энергию потока и в потенциальную (давление)

Объемные компрессоры по виду рабочего органа делятся на поршневые, мембранные и роторные (ротационные) В поршневых компрессорах (рис 2) газ сжимается в замкнутом пространстве (цилиндре) поршнем, совершающим возвратно-поступат движение с помощью кривошипно-шатунного механизма Выпускают одно- и многоцилиндровые машины, причем в зависимости от расположения цилиндров различают горизонтальные, вертикальные и угловые компрессоры Горизонтальные машины, в к-рых цилиндры размещены по одну сторону коленчатого вала, наз односторонними, по обе стороны оппозитными Последние отличаются большей частотой вращения вала (что позволяет

повышать производительность), меньшими массой и габаритными размерами, чем односторонние машины. Вертикальные компрессоры по сравнению с горизонтальными занимают меньшую площадь, а фундамент, воспринимающий вертикальные нагрузки, имеет меньшую массу. Угловые компрессоры в зависимости от расположения цилиндров по отношению к оси вала м. б. V- и W-образные, а также прямоугольные; эти машины получили значит. распространение благодаря ряду преимуществ перед горизонтальными и вертикальными компрессорами: лучше уравновешены (поэтому требуется менее массивный фундамент), компактны и имеют меньшую массу. Поршневые компрессоры применяют для сжатия ($p_2 = 3$–300 МПа) газов низкой плотности при $Q = 10$–300 м^3/мин; недостатки: загрязнение газов маслами, используемыми для смазки цилиндров, большие габаритные размеры, необходимость установки на массивных и дорогостоящих фундаментах, неравномерность подачи газа.

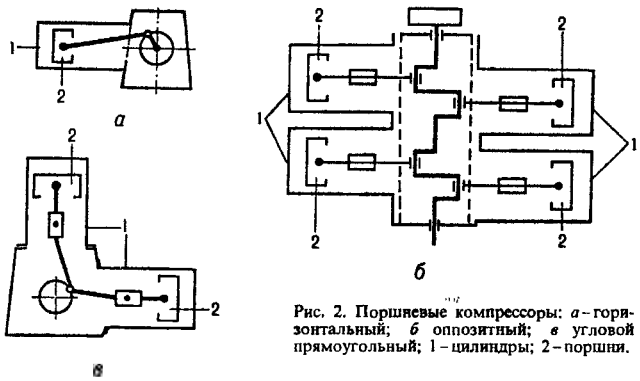


Рис. 2. Поршневые компрессоры: *а* – горизонтальный; *б* оппозитный; *в* угловой прямоугольный; 1 – цилиндры; 2 – поршни.

В мембранных компрессорах, к-рые по типам (горизонтальные, угловые и т. п.) не отличаются от поршневых, газ компримируется в результате уменьшения объема камеры сжатия при колебаниях мембраны, вызываемых возвратно-поступат. движением гидропривода. При прогибе мембраны происходит всасывание и нагнетание газа, к-рый интенсивно охлаждается вследствие развитой пов-сти мембраны и иногда – посредством змеевика с холодной водой, что обеспечивает высокое отношение p_2/p_1 в одной ступени. Так, в трехступенчатом компрессоре создается давление 100 МПа. При перемещении мембраны достигаются герметизация рабочей полости машины и возможность получать на выходе газ высокой чистоты. Поэтому такие компрессоры используют для сжатия обычно до 10–50 МПа, напр., кислорода, хлора и фтора при $Q = 1$–50 м^3/мин.

В роторных компрессорах уменьшенне объема газа осуществляется одним или неск. вращающимися роторами. По конструкции рабочих полостей эти машины подразделяются на пластинчатые, жидкостнокольцевые, винтовые и др. Пластинчатые компрессоры (рис. 3) состоят из корпуса, внутри к-рого на горизонтальном валу вращается эксцентрично расположенный ротор с продольными пазами и вставленными в них свободно скользящими пластинами. При вращении ротора пластины под воздействием центробежной силы выталкиваются из пазов и разделяют пространство между корпусом и ротором на ряд камер. Объем последних при вращении ротора непрерывно уменьшается по направлению от всасывающего патрубка к нагнетательному, через к-рый вытесняется газ, сжатый в камерах.

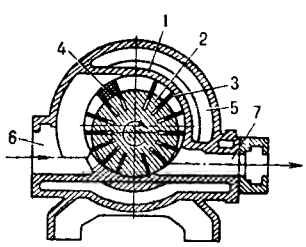


Рис. 3. Пластинчатый компрессор: 1 корпус; 2 ротор; 3 – пластина; 4 камера сжатия; 5 – охлаждающая рубашка; 6, 7 – всасывающий и нагнетательный патрубки.

В компрессорах с жидкостным кольцом внутри цилиндрич. корпуса вращается эксцентрично размещенный ротор, снабженный жестко закрепленными лопатками. Корпус машины примерно наполовину заполняется жидкостью, к-рая при движении ротора отбрасывается лопатками к стенкам корпуса, образуя на его внутр. пов-сти вращающееся кольцо. В результате между ним и лопатками образуются камеры разного объема, к-рый непрерывно уменьшается, вследствие чего газ, засасываемый через отверстие в крышке корпуса, сжимается и выталкивается в нагнетат. патрубок. Рабочей жидкостью, как правило, служит вода (такие машины наз. водокольцевыми), реже масло, ртуть, серная или др. к-ты. Несмотря на то что эти компрессоры имеют более низкий кпд, чем пластинчатые, они нашли широкое применение благодаря простоте устройства, малому износу, надежности действия и возможности компримирования запыленных газов.

В винтовых компрессорах (рис. 4) рабочие камеры образуются корпусом и двумя винтообразными роторами, связанными между собой парой цилиндрич. шестерен и имеющими зубья разл. профиля. При вращении ведущего ротора его зубья входят в зацепление с зубьями на ведомом роторе и вытесняют находящийся в камерах сжатый газ, перемещая его в продольном направлении. Различают машины сухого сжатия (газ охлаждают с помощью водяных рубашек, расположенных в корпусе) и маслозаполненные (для охлаждения газа в рабочие полости винтов впрыскивают масло). Достоинства винтовых компрессоров: быстроходность, компактность, чистота подаваемого газа; недостатки: слож-

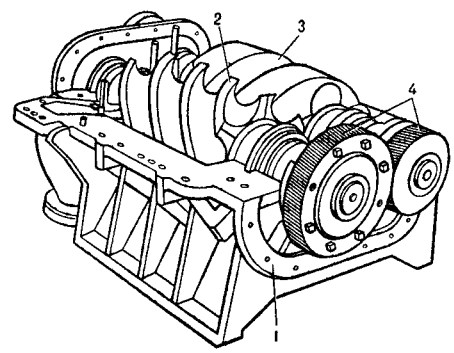


Рис. 4. Винтовой компрессор: 1 корпус; 2, 3 ведущий и ведомый винтовые роторы; 4 шестерни.

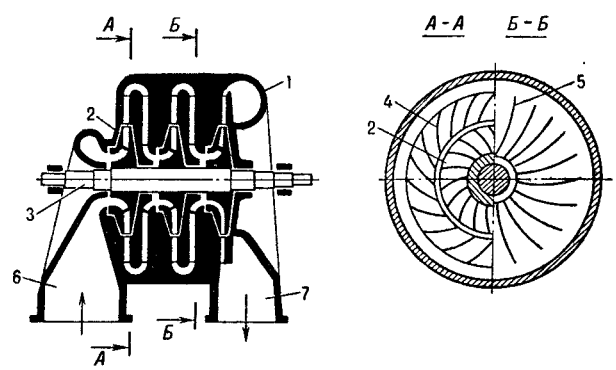


Рис. 5. Центробежный компрессор: 1 корпус (улитка); 2 рабочее колесо; 3 вал; 4 устройство для торможения потока газа и повышения давления (диффузор); 5 направляющий аппарат; 6, 7 всасывающий и нагнетательный патрубки.

ность изготовления винтообразных роторов, высокий уровень шума при работе Типичные показатели роторных машин: $Q = 1-100$ м^3/мин, $p_2 = 0{,}3-1$ МПа.

Диамич. компрессоры по принципу действия подразделяются на турбинные (турбокомпрессоры) и струйные. В турбокомпрессорах поток газа ускоряется в результате контакта его с лопатками вращающегося рабочего колеса. Наиб. распространены радиальные и осевые машины. Ра-

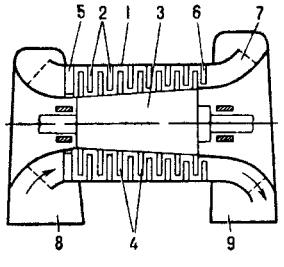


Рис 6 Осевой компрессор 1 2 - статор и его лопатки, 3, 4 ротор и его лопатки, 5, 6 - направляющий и спрямляющий аппараты, 7 - диффузор, 8, 9 - всасывающий и нагнетательный патрубки

диальные турбокомпрессоры, в к-рых газ движется от центра колеса к периферии, наз. центробежными (рис. 5), в обратном направлении – центростремительными. Центробежные машины, в к-рых давление создается под действием центробежных сил, возникающих во вращающемся газовом потоке, м. б. с горизонтальным (развивают избыточное давление до 7 МПа) или с вертикальным (до 35 МПа) разъемом корпуса и имеют производительность до 600 м^3/мин и выше.

Для обеспечения производительности 1500 м^3/мин и более наряду с центробежными применяют осевые компрессоры (рис. 6). Осн. частями такой машины служат ротор и корпус-статор, снабженные лопатками. При вращении ротора газ перемещается вдоль оси машины, причем кинетич. энергия потока превращ. в энергию давления одновременно на лопатках ротора и статора; кроме того, статорные лопатки образуют своеобразное направляющее устройство, по каналам к-рого сжатый газовый поток через спец. спрямляющий аппарат и выходной патрубок поступает в напорный трубопровод. Осевые компрессоры имеют более высокий кпд, меньшие массу и габаритные размеры, чем машины с радиальным потоком.

Осн. достоинства турбокомпрессоров: большой срок службы и высокая надежность работы; сжатие газов без загрязнения смазочными материалами; непрерывность подачи газа; малая металлоемкость; достаточно высокий кпд; возможность использования легких фундаментов вследствие небольшой вибрации. Благодаря этим достоинствам, а также высокой производительности турбокомпрессоры находят в последнее время все большее применение в крупнотоннажных произ-вах, напр., аммиака, метанола, азотной к-ты.

В струйных компрессорах (инжекторах) ускорение газа происходит в результате смешения потоков разных уд. энергий. При этом газ низкого давления сжимается до промежуточного за счет кинетич. энергии газа, подаваемого под высоким давлением. Вследствие компактности, простоты устройства и надежности эксплуатации струйные машины часто экономически целесообразно использовать, несмотря на невысокий кпд (обычно 0,2-0,25), напр., в качестве тепловых насосов в выпарных установках (см. *Выпаривание*).

Тип компрессора выбирается в соответствии с производительностью и требуемым давлением (рис. 7). В хим. пром-сти часто комбинируют разл машины, напр. последовательно устанавливают центробежные и поршневые компрессоры. Сравнение характеристик работы машин разных типов примерно одинаковой производительности показывает, что поршневые компрессоры значит. более экономичны, чем остальные машины, но уступают им по металлоемкости и надежности. Два наиб. важных типа компрессоров – поршневые и турбокомпрессоры - скорее не конкурируют, а дополняют друг друга, причем в каждом конкретном случае оптимально применение того или иного типа машин в зависимости от сочетания условий функционирования (показателя политропы, плотности, влажности, агрессивности и степени загрязнения газов, стоимости машин и др.). Однако турбокомпрессоры предпочтительнее использовать при $Q = 900$ м^3/мин и выше.

Роторные компрессоры занимают промежут. положение между поршневыми и центробежными. При $Q = 60-90$

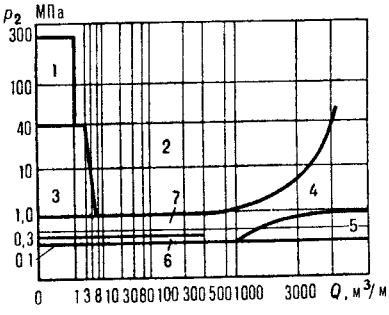


Рис 7 Области применения компрессоров 1 3 поршневых (соотв вертикальных, оппозитных и угловых *W*-образных), 4 центробежных, 5 - осевых, 6, 7 - роторных (соотв жидкостнокольцевых и пластинчатых)

м^3/мин сжатый газ, не загрязненный маслом, получают с помощью роторных, в частности винтовых, машин. При $Q = 12-60$ м^3/мин целесообразно применять поршневые компрессоры, потребляющие меньшую уд. мощность, чем роторные.

Особую группу К. м. составляют компрессоры холодильных установок (см. *Холодильные процессы*), или холодильные компрессоры. Последние предназначены для сжатия паров холодильных агентов (хладонов, аммиака, пропана, этана, этилена, метана и т. д.) до давления конденсации и для их циркуляции. Осн. типы этих компрессоров: поршневые, роторные (винтовые) и центробежные. Конструктивно они не отличаются от рассмотренных выше, однако их конфигурация, масса, габаритные размеры и прочностные характеристики определяются св-вами холодильных агентов.

Лит.: Рахмилевич З З, Мыслицкий Е Н, Хачатурян С А, Компрессорные установки в химической промышленности, М., 1977, Киселев Г Ф., Компрессоры крупнотоннажных агрегатов производства аммиака, М., 1979, Холодильные компрессоры. Справочник, М., 1981, Рахмилевич З З, Радзин И. М, Фармазов С А, Справочник механика химических и нефтехимических производств, М, 1985

З З Рахмилевич

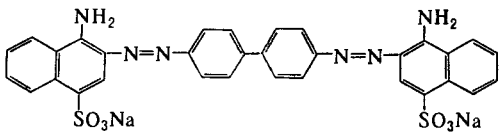
КОМПЬЮТЕРНЫЙ СИНТЕЗ, заключается в разработке стратегии орг. синтеза с помощью ЭВМ. Различают два направления К.с. Одно из них основано на обобщении и формализации эмпирич. эксперим. материала орг. химии В этом случае в память ЭВМ вводят информацию о «базовых» (протекающих с высоким выходом, универсальных) р-циях или синтетич. методах, напр. о диеновом синтезе, аннелировании по Робинсону, восстановлении ароматич соед. по Бёрчу. Строение целевого соед. анализируется ЭВМ, подвергается структурной модификации (изменению функц. групп) так, чтобы затем подобрать наиб. приемлемую базовую р-цию. Таким образом получают информацию о более простых структурах, из к-рых, идя обратным путем, можно синтезировать целевое соед. (см. *Ретросинтетический анализ*). Эта процедура позволяет планировать многостадийные синтезы. Формализация эксперим. материала для ввода информации в ЭВМ возможна также с использованием т. наз. синтонного подхода, когда структурные фрагменты молекулы представляются в виде реальных или гипотетич. частиц (см. *Органический синтез*).

Второе направление базируется на логич. подходе к орг химии и заключается в компьютерном переборе вариантов перераспределения связей в исходной системе с отбраковкой неприемлемых вариантов по разл. критериям. В принципе такой подход может обеспечить нахождение с помощью ЭВМ новых р-ций или новых типов реагирования. Иногда в К.с. используют оба подхода или разрабатывают спец. методы для структурного поиска в к-л. ограниченном классе соединений.

Лит Зефиров Н С , Гордеева Е В , «Успехи химии», 1987, т 56, в 10, с 1753 73 Bersohn M , Esack A «Chem Rev» 1976, v 76, № 2, p 269–82

Н С Зефиров

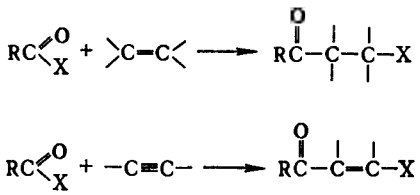
КО́НГО КРА́СНЫЙ [динатриевая соль 4,4′-*бис*-(1-амино-4-сульфо-2-нафтилазо)бифенила, конгорот], красно-коричне-



вые кристаллы, раств в горячей воде с образованием р-ра красного цвета, не раств в орг р-рителях. Получают азосочетанием *бис*-диазотированного бензидина с нафтионовой к-той Применяют в качестве кислотно-основного индикатора (при pH 3,0–5 2 переход окраски от сине-фиолетовой к красной), при броматометрич определении гидразинсульфата, а также при определенни кислотностн желудочного сока

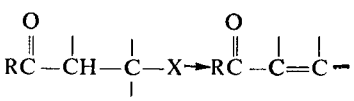
Т В Чернышова

КОНДАКО́ВА РЕА́КЦИЯ, присоединение галогенангидридов карбоновых к-т к олефннам и ацетиленам с образованием соотв β-галогенкетонов и β-галогенвинилкетонов

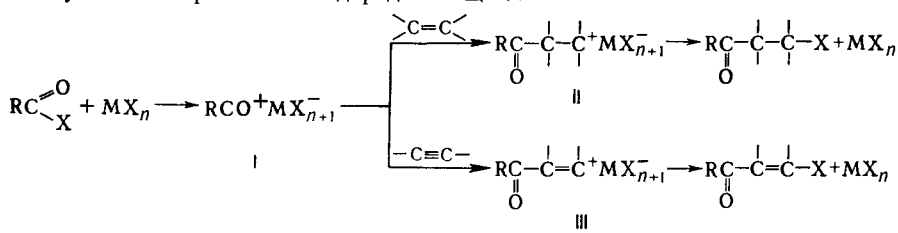


Катализаторами р-ции, как правило, служат к-ты Льюиса. Обычно для проведення К р готовят комплекс галогенангидрида с катализатором и затем вводят олефин или ацетилен Средой служит избыток галогенангидрида или инертный р-ритель, напр CH_2Cl_2, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, $C_6H_5NO_2$ Применение алканов или CS_2, в к-рых каталитич комплекс не раств , дает худшие результаты Т-ру р-ции варьируют от – 10 до 20 °С, в отдельных случаях реакц смесь нагревают до 70–80 °С В качестве ацилирующих агентов обычно применяют хлорангидриды, реже-бромангидриды (в последнем случае в качестве катализатора используют $AlBr_3$) В К р вступают ациклич и алициклич олефины, терпеновые и сесквитерпеновые углеводороды, галогензамещенные этилены, а также ацетилен, фенилацетилен, моно- и диалкилацетилены

При наличии в молекуле β-галогенкетона атомов Н в α-положении к карбонильной группе может происходить отщепление галогеноводорода с образованием α,β-ненасыщенного кетона



Иногда элиминирование галогеноводорода (гл обр для циклич. систем) приводит к β,γ-ненасыщенным кетонам В ряде случаев в зависимости от строения олефина и условий р-ции (напр , при нагр) непредельные кетоны оказываются главными продуктами К р α-Галогенвинилкетоны в условиях К р галогеноводород не отщепляют



Механизм К. р. включает генерирование высокореакционноспособного ацилиевого комплекса I (MX_n–к-та Льюиса), к-рый взаимод. с олефином с образованием карбкатионов II или III.

В р-ции, подобной К р., в качестве ацилирующего агента используют ангидрид уксусной к-ты; при этом образуются те же продукты р-ции, что и в случае ацетилхлорида. При использовании в качестве катализатора H_2SO_4 обычно образуются непредельные кетоны.

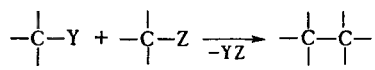
Р-ция открыта И Л. Кондаковым в 1893 и позднее изучалась С. Г. Крапивиным, А. Н Несмеяновым и Н К Кочетковым; с ацетиленовыми углеводородами ее впервые провели в 1934 А. Корнилло и Р. Алкейр

Лит Кочетков Н К , «Успехи химии», 1955, т 24, в 1, с 32–51, Белов В Н , Рудольфи Т А , в кн Реакции и методы исследования органических соединений, кн 7, М , 1958, с 255 76

Н Э Нифантьев

КОНДЕНСА́ЦИИ РЕА́КЦИИ, исторически закрепившееся в орг. химии назв. большой группы р-ций разл характера В более узком значении – внутри- и межмол процессы образования новой связи С—С в результате взаимод. двух или более молекул орг. соединений. К р. можно разбить на след. группы:

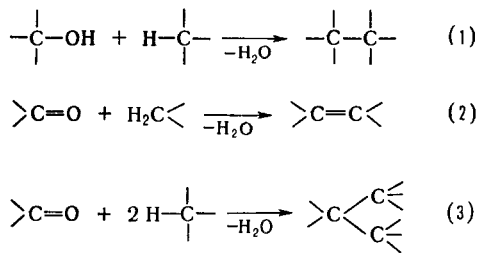
1 Замещение атома или группы атомов с отщеплением к-л простой неорг или орг. молекулы



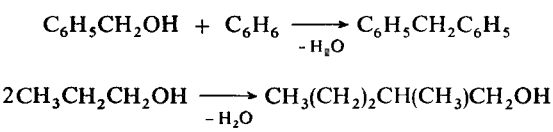
Y=H, Hal, R и др. ; Z=H, OH, Hal и др.

В качестве конденсирующих агентов используют в-ва, к-рые связывают отщепляющиеся соед , образуют реакционноспособные промежут. продукты или действуют как катализаторы.

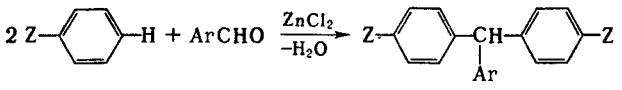
К. р. с отщеплением воды могут проходить по одной из след. схем



Схеме (1) соответствуют алкилирование ароматич и непредельных соед спиртами, автоконденсация жирных спиртов, напр ·



По схеме (2) протекают кротоновая конденсация и многочисленные родственные процессы, напр *Перкина реакция*, *Кневенагеля реакция* и др , по схеме (3) – мн синтезы соед ряда трифенилметана, напр.·



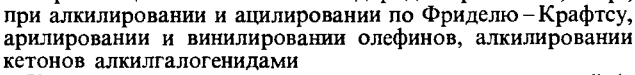
Z=OH, $N(CH_3)_2$, OCH_3

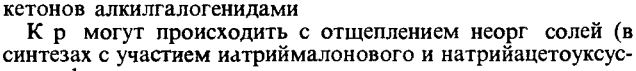
Отщепление воды катализируется обычно к-тами и основаниями, такими, как H_2SO_4, HCl, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, NaOH, NaOR, $NaNH_2$, NaH, RNH_2

Нек-рые р-ции, сопровождающиеся образованием связи углерод—гетероатом или гетероатом—гетероатом, также относят к К р, напр $C_6H_5NH_2 + C_6H_5CHO \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5N{=}CHC_6H_5$

К р с отщеплением галогеноводородов протекают, напр, при алкилировании и ацилировании по Фриделю–Крафтсу, арилировании и винилировании олефинов, алкилировании кетонов алкилгалогенидами

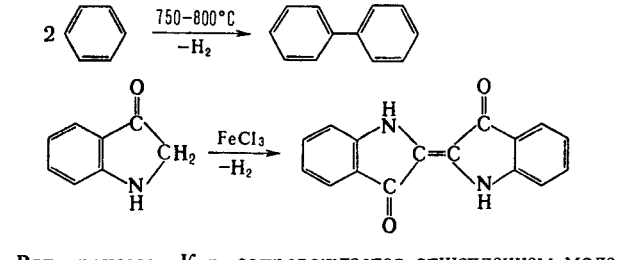
К р могут происходить с отщеплением неорг солей (в синтезах с участием натриймалонового и натрийацетоуксусного эфиров, во мн р-циях металлоорг соед, в т ч в т наз р-циях кросс-сочетания, катализируемых комплексами переходных металлов), напр





Под действием металлов К р происходят с отщеплением атомов галогена от двух молекул орг галогенида (*Вюрца реакция, Ульмана реакция*)

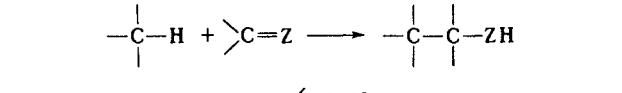
К р с отщеплением водорода могут осуществляться пиролитически либо под действием окислителей, напр



Ряд процессов К р сопровождается отщеплением молекул орг соед, напр спиртов К этому типу принадлежат сложноэфирная конденсация, *Кляйзена конденсация, Дикмана реакция* Конденсирующие агенты–щелочные металлы, орг и неорг основания

Обычно к К р не относят этерификацию, переэтерификацию, алкилирование и ацилирование по гетероатомам, однако происходящие по этим схемам процессы образования полимеров называют *поликонденсацией*

2 Присоединение молекулы орг соед по кратной связи др молекулы



Z=C<, O, N–

Сюда относят, напр, многочисл случаи альдольной конденсации, зачастую представляющей собой предвариг стадию кротоновой конденсации, *Михаэлиса реакцию*, бензоиновую и ацилоиновую конденсации, *диеновый синтез*, а также р-ции гидро- и карбометаллирования олефинов и ацетиленов

Лит Мищенко Г Л, Вацуро К В, Синтетические методы органической химии, М, 1982, с 241 44

А Б Пономарев

КОНДЕНСА́ЦИЯ (от позднелат condensatio–уплотнение, сгущение), переход в-ва из газообразного состояния в жидкое или твердое при докритич параметрах, фазовый переход первого рода К.–экзотермич процесс, при к-ром выделяется теплота фазового перехода–теплота К Конденсир фаза может образовываться в объеме пара или на пов-сти твердого тела и жидкости, имеющих более низкую т-ру, чем т-ра насыщения пара при данном давлении (см *Росы точка*) К происходит при изотермич сжатии, адиабатич расширении и охлаждении пара или одноврем понижении его давления и т-ры, к-рое приводит к тому, что конденсиров фаза становится термодинамически более устойчивой, чем газообразная Если при этом давление и т-ра выше, чем в тройной точке для данного в-ва, образуется жидкость (сжижение), если ниже–в-во переходит в твердое состояние, минуя жидкое (десублимация)

К широко применяется в хим технологии для разделения смесей посредством *конденсации фракционной*, при сушке и очистке в-в и др, в энергетике, напр в конденсаторах паровых турбин, в холодильной технике для К рабочего тела, в опреснит установках и др При К паров в узких порах адсорбентов последние могут поглощать значит. кол-ва в-ва из газовой фазы (см *Капиллярная конденсация*) Следствие К водяного пара в атмосфере–дождь, снег, роса, иней

Конденсация в жидкое состояние. В случае К в объеме пара или парогазовой смеси (гомогенная К) конденсир фаза образуется в виде мелких капель жидкости (тумана) или мелких кристаллов Для этого необходимо наличие центров К, к-рыми могут служить очень мелкие капельки жидкости (зародыши), образующиеся в результате флуктуации плотности газовой фазы, пылинки и частицы, несущие электрич заряд (ионы) При отсутствии центров К пар может в течение длит времени находиться в т наз метастабильном (пересыщенном) состоянии Устойчивая гомог К начинается при т наз критич пересыщении $\Pi_{кр} = p_к/p_н$, где $p_к$–равновесное давление, соответствующее критич диаметру зародышей, $p_н$–давление насыщ пара над плоской пов-стью жидкости (напр, для водяного пара в воздухе, очищенном от твердых частиц или ионов, $\Pi_{кр} = 5–8$) Образование тумана наблюдается как в природе, так и в технол аппаратах, напр при охлаждении парогазовой смеси вследствие лучеиспускания, смешении влажных газов

Конденсация на пов-сти твердого тела насыщенного или перегретого пара происходит при т-ре пов-сти, к-рая меньше, чем т-ра насыщения пара при его равновесном давлении иад ней Наблюдается во многих пром аппаратах, к-рые служат для К целевых продуктов, подогрева разл сред, разделения паровых и парогазовых смесей, охлаждения влажных газов и т д При сжижении пара на пов-сти твердого тела, хорошо смачивающейся конденсатом, образуется сплошная пленка жидкости (пленочная К), на пов-сти, не смачивающейся конденсатом или смачивающейся частично,–отдельные капли (капельная К), на пов-сти с неоднородными св-вами (напр, на полированной металлической с окисленными загрязненными участками)–зоны, покрытые пленкой конденсата и каплями (смешанная К)

При пленочной К чистых паров неметаллов коэф теплоотдачи определяется в осн термич сопротивлением пленки конденсата, к-рое зависит от режима ее течения Последний в случае практически неподвижного пара определяется числом Рейнольдса пленки $Re_{пл} = \bar{w}\delta/\nu_к$, где $\bar{w}$, δ–соотв средняя по сечению скорость и толщина пленки конденсата, $\nu_к$–кинематич вязкость конденсата Для К на вертикальной пластине или трубе при $Re_{пл}$ менее 5–8 течение пленки чисто ламинарное, при превышении этих значений $Re_{пл}$–ламинарно-волновое, при $Re_{пл} \gg 350–400$–турбулентное На вертикальных пов-стях значит высоты могут наблюдаться области с разл режимами течения пленки конденсата При ламинарном течении увеличение $Re_{пл}$ с возрастанием толщины пленки приводит к уменьшению коэф теплоотдачи, при турбулентном течении–к его увеличению Если пар перегрет, К сопровождается конвективной теплоотдачей от

пара к конденсату, т-ра поверхности к-рого практически равна т-ре насыщения при давлении пара. Для в-в с большой теплотой К. (напр., вода, спирты) теплота перегрева обычно незначительна по сравнению с теплотой К., и ею можно пренебречь.

В случае пленочной К. движущегося пара касательное напряжение на пов-сти раздела фаз, обусловленное межфазным трением и переносом импульса частицами сконденсировавшегося пара, к-рые присоединяются к пленке конденсата, вызывает при нисходящем потоке пара увеличение скорости и уменьшение толщины пленки, в результате чего коэф. теплоотдачи увеличивается. При более высоких скоростях парового потока воздействие его на пленку конденсата может приводить не только к измеиению ее скорости и толщины, но и к возмущению течения (образование волн, турбулизация), интенсифицирующему теплоперенос в пленке. Если поток пара направлен вверх, движение ламинарной пленки конденсата тормозится, толщина ее увеличивается и коэф. теплоотдачи уменьшается по мере возрастания скорости пара до тех пор, пока действие межфазного трения не вызовет т. наз. обращенное (направленное вверх) течение пленки конденсата.

При К. движущегося пара внутри трубы (канала) режимы течения и характер взаимод. паровой и жидкой фаз могут значительно изменяться в результате изменения по мере образования конденсата скорости пара, касательного напряжения трения иа межфазной пов-сти и $Re_{пл}$. При больших скоростях пара (когда действие силы тяжести на пленку конденсата пренебрежимо мало и течение ее определяется в осн. силой трения) местные и средние по длине трубы коэф. теплоотдачи не зависят от пространств. ориентации трубы. Если силы тяжести и трения соизмеримы, условия К. определяются углом наклона трубы и взаимным направлением движения фаз. В случае К. внутри горизонтальной трубы и малой скорости пара кольцевая пленка конденсата образуется только на верх. части внутренней пов-сти трубы. На ниж. части возникает «ручей», в зоне к-рого в результате относительно большой толщины слоя жидкости теплоотдача значительно менее интенсивна, чем на остальном участке пов-сти.

В случае К. на пучке горизонтальных труб расход стекающего конденсата увеличнвается сверху вниз вследствие натекания конденсата с вышележащих труб на нижележащие, а расход пара по пути его движения снижается. В пучке с постоянным или относительно немного уменьшающимся по высоте живым сечеиием между трубами скорость нисходящего потока пара постепенно снижается, а конденсат натекает с верх. труб на нижние. Вначале это приводит к уменьшению местных коэф. теплоотдачи (осредненных по периметру труб) при увеличении отсчитываемого сверху номера горизонтального ряда труб. Однако, начиная с нек-рого ряда, в результате натекания конденсата течение пленки возмущается и ее термич. сопротивление снижается. Благодаря этому коэф. теплоотдачи могут стабилизироваться, а при возрастающем воздействии возмущения течения пленки иа ниж. трубках – увеличиваться с возрастанием номера ряда.

Интенсификация теплоотдачи при пленочной К. может достигаться профилированием ее пов-сти (напр., применением т. наз. мелководнистой пов-сти), к-рое способствует уменьшению средней толщины пленки конденсата, созданием на пов-сти искусств. шероховатости, приводящей к турбулизации пленки, воздействием на нее при диэлектрич. жидкой фазе (напр., при К. хладонов) электростатич. полем, отсосом конденсата через пористую пов-сть и др. При конденсации паров жидких металлов теплопроводность жидкой фазы весьма высока. Поэтому доля термич. сопротивления пленки конденсата в суммарном сопротивлении передаче тепла незначительна, и определяющим оказывается межфазное термич. сопротивление, обусловленное молекулярно-кинетич. эффектами на границе раздела фаз. Иногда пленочная К. на пов-сти сопровождается гомог. К. в прилегающем к пов-сти раздела фаз слое пара. Если образование тумана при этом нежелательно (напр., в произ-ве H_2SO_4 нитрозным способом или при улавливании летучих р-рителей), процесс проводят при макс. пересыщении пара ниже $П_{кр}$.

При капельной К. первичные мелкие капли, образовавшиеся на сухой вертикальной или наклонной пов-сти, растут в результате продолжения процесса, слияния близко расположенных и касающихся друг друга капель и подтягивания к ним возникающей между каплями и быстро разрывающейся тонкой пленки конденсата. Капли, достигшие «отрывного» диаметра, стекают вниз, объединяясь (коалесцируя) с иижележащими мелкими каплями, после чего на освободившейся пов-сти опять образуются мелкие капли, и цикл повторяется. Условия, определяющие самопроизвольное возиикновение капельной К., наблюдаются редко. Обычно же для осуществления капельной К. на твердую пов-сть наносят тонкий слой лиофобизатора – в-ва, обладающего низким поверхностным натяжением и несмачиваемого конденсатом (напр., жиры, воски). В случае капельной К. коэф. теплоотдачи намного выше (в 5–10 раз и более), чем при пленочной. Однако поддержание в условиях эксплуатации пром. аппаратов устойчивой капельной К. затруднительно. Поэтому конденсац. устройства хим. пром-сти, как правило, работают в режиме пленочной К.

Конденсация пара на пов-сти жидкости того же в-ва происходит в технол. аппаратах на пов-сти подаваемых в объем пара диспергированных (напр., с помощью распылит. форсунок) струй или стекающих по насадке тонких пленок жидкости. Диспергирование или распределение жидкости на тонкие пленки позволяет сильно развить пов-сть коитакта фаз. В ряде случаев К. наблюдается при поступлении пара в объем жидкости в виде струй или пузырьков (барботаж), а также при образовании паровых пузырьков в объеме жидкости, напр. при кавитации.

К. пара из смеси его с неконденсирующимися газами (или неконденсирующимися при данной т-ре парами) на пов-сти твердого тела или жидкости менее интенсивна по сравнению с К. чистого пара. Поскольку при К. из парогазовой смеси т-ра и парциальное давление (концентрация) пара в ее осн. массе выше, чем на твердой пов-сти, в прилегающем к последней слое смеси (при движении смеси – в пограничном слое) происходит совместный тепло- и массообмен. Если пар неподвижен, даже иезначит. содержание в нем газа приводит к резкому снижению интенсивности К. По мере увеличения скорости (числа Рейнольдса $Re_{см}$) парогазовой смеси влияние газа на интенсивность процесса постепенно ослабляется.

При К. паров из многокомпонентных смесей (паровых или парогазовых) в газовой фазе также происходят взаимосвязанные тепло- и массопереиос. При этом эффективный коэф. теплопроводности смеси и эффективные коэф. диффузии ее отдельных компонентов определяются природой и концентрациями др. компонентов. В случае гомог. смеси конденсатов на пов-сти твердого тела происходит только пленочная К., в случае гетерогенной – смешанная. Напр., при К. бинарной смеси водяного пара и орг. в-ва на твердой пов-сти образуется жидкая пленка этого в-ва, покрывающаяся каплями влаги.

Десублимация. В данном процессе конденсированная (твердая) фаза не может стекать с пов-сти твердого тела и толщина ее слоя непрерывно возрастает. Поэтому процесс нестационарный и скорость его постепенно снижается. При проведении К. в глубоком вакууме (средняя длина своб. пробега молекул соизмерима с характерным размером аппарата), напр., при разделении паровых или очистке парогазовых смесей необходимо учитывать изменения механизма и закономерностей тепло- и массопереноса. Это приводит к изменению условий К. чистых паров и паров, содержащих примеси неконденсирующихся газов. См. также *Газов осушка, Газов разделение, Дистилляция, Сублимация, Теплообмен.*

Лит.: Кутателадзе С. С., Теплопередача при конденсации и кипении, 2 изд., М. Л., 1952, его же, Основы теории теплообмена, 5 изд., М., 1979;

Амелин А Г ,Теоретические основы образования тумана при конденсации пара, 3 изд , М , 1972, Исаченко В П , Теплообмен при конденсации, М , 1977, Берман Л Д , «Теплоэнергетика», 1979, № 5, с 16–20, его же, там же, 1980, № 4, с 8 13, его же, там же, 1981, № 4, с 22–29, Горелик А Г , Амитин А В , Десублимация в химической промышленности, М , 1986

Л Д Берман

КОНДЕНСА́ЦИЯ ФРАКЦИО́ННАЯ, разделение паровых и парогазовых смесей, основанное на различии составов пара и образующейся из него жидкости. Осуществляется путем частичной конденсации и послед. разделения жидкой и паровой фаз. В результате конденсат обогащается относительно менее летучими (высококипящими) компонентами, а несконденсировавшийся пар – более летучими (низкокипящими). Паровая смесь м. б. разделена на две и более фракций, причем каждая последующая имеет большее относит. содержание низкокипящих компонентов и соотв. более низкую т-ру конденсации, чем предыдущая. Многократно повторяя процессы частичной конденсации и разделения паровой и жидкой фаз, можно получить нек-рое кол-во практически чистого низкокипящего компонента. К. ф. – процесс, обратный фракционной *дистилляции*; может происходить на охлаждаемой пов-сти, а также в объеме пара или парогазовой смеси и сопровождается образованием тумана либо мелких кристаллов.

Технол. установка для К. ф. включает конденсаторы, сепараторы для разделения пара и жидкости и сборники конденсата (рис 1). Если жидкая и паровая фазы достаточно полно разделяются в конденсаторах, необходимость в сепараторах отпадает.

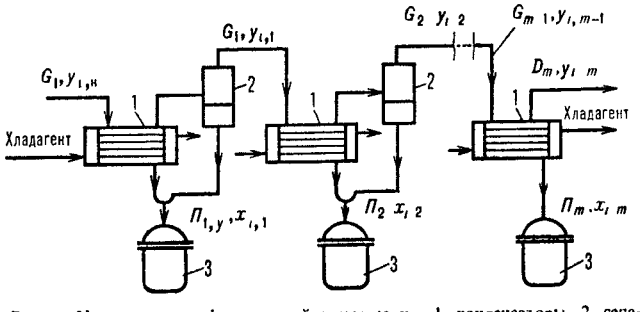


Рис 1 Установка для фракционной конденсации 1 – конденсаторы, 2 сепараторы, 3 сборники конденсата

Взаимосвязь расходов и составов паровых смесей, поступающих в произвольную m-ю ступень установки G_{m-1}, $y_{i,m-1}$ и выходящих из нее соотв. G_m, $y_{i,m}$, с расходом $П_m$ и составом $x_{i\ m}$ получаемой фракции конденсата выражается ур-ниями материального баланса:

$$П_m = G_{m-1} - G_m, \qquad (1)$$

$$(G_{m-1} - G_m)x_{i,m} = G_{m-1}y_{i,m-1} - G_m y_{i,m} \qquad (2)$$

Изменение расходов и составов материальных потоков в произвольной m-й ступени установки К. ф описывается ур-нием материального баланса для бесконечно малого элемеита пов-сти теплообмена конденсатора [изменение содержания произвольного i-го компонента в паре $d(Gy_i)$ равно кол-ву этого компонента $y_i dG$, перешедшему в образовавшийся конденсат]. Интегрированием ур-ния материального баланса получаем выражение, аналогичное ур-нию Рэлея:

$$\ln\frac{G_{m-1}}{G_m} = \int_{y_{i,m-1}}^{y_{i\ m}} \frac{dy_i}{y_i - x_i} \qquad (3)$$

Результаты К ф обусловливаются фазовым равновесием и тепло- и массообменом между жидкой и паровой фазами. При этом определяющую роль играют гидродинамич условия взаимод. фаз, зависящие от аппаратурно-технол оформления процесса. При немедленном отводе образовавшегося конденсата тепло- и массообмен между жидкостью и паром совершенно исключен, взаимосвязь их составов определяется условиями фазового равновесия, а расходы и составы выделенной фракции конденсата и несконденсировавшегося пара находятся совместным решением ур-ний (1)–(3) и ур-ний, описывающих равиовесие между жидкостью и паром.

В случае К ф бинарной смеси взаимосвязь расходов и составов исходной паровой смеси, фракций конденсата и несконденсировавшегося пара м б. определена по фазовой диаграмме т-ра – состав (рис. 2). Если состав начальной

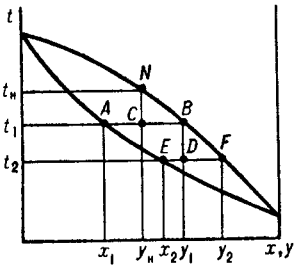


Рис 2 Диаграмма т-ра состав для фракционной конденсации без массообмена между жидкостью и паром

смеси $y_н$ и т-ра конденсации $t_н$ изображаются точкой N, при понижении т-ры до t_1 образуется парожидкостная смесь (точка C), состоящая из жидкости состава x_1 (точка A) и равновесного пара состава y_1 (точка B), а их расходы $П$ и $G_к$ определяются отношением $П/G_к = BC/AC$. Аналогичным построением находятся расходы материальных потоков при охлаждении паровой смеси, напр. состава y_1 от т-ры t_1 до т-ры t_2 (DE/DF) Для идеальных смесей система ур-ний (1) и (3) решается аналитически, для реальных смесей – численными методами с помощью ЭВМ.

В общем случае стекающая по охлаждаемой пов-сти жидкость и контактирующий с ней пар не находятся в равновесии, а их составы изменяются по высоте Ур-ние материального баланса для элемента высоты пов-сти контакта фаз dh имеет вид:

$$d(Gy_i) = -d(Пx_i) = -y_i^p dG + K_{oy}a(y_i - y_i^p)\,dh, \qquad (4)$$

где y_i^p – содержание компонента i в паре, иаходящемся в равновесии с жидкостью состава x_i; y_i – содержание компонента i в паре, проходящем через данное сечение пов-сти контакта фаз; K_{oy} – коэф. массопередачи; a – площадь пов-сти контакта жидкости и пара, приходящаяся на единицу высоты аппарата. Поскольку $K_{oy} > 0$, знак второго слагаемого в правой части ур-ния (4) зависит от направления относительного движения фаз.

Вследствие преимущественного при конденсации пара перехода высококипящих компонентов в жидкое состояние содержание их в паре постепенно снижается. Поэтому при противотоке обеих фаз пар поступает в произвольное сечение аппарата с меньшим содержанием низкокипящих компонентов y_i, чем соответствующее равновесию с жидкостью, проходящей через это же сечение аппарата y_i^p Вследствие этого под действием разности содержаний i-го компонента $y_i - y_i^p$ возникает поток относительно более летучих компонентов из жидкости в пар Последний за счет массообмена с жидкостью обогащается низкокипящими компонентами, и их содержание в несконденсировавшемся паре на выходе из конденсатора превышает содержание, отвечающее пару, к-рый образуется при отсутствии массообмена между жидкостью и паром. При их прямоточном движении поток относительно более летучих компонентов, обусловленный массообменом, направлен не из жидкости в пар, как при противотоке, а из пара в жидкость. Т обр., пар, выходящий из конденсатора, содержит меньше низкокипящих компонентов, чем при отсутствии массообмена между жидкостью и паром

Осн аппараты установок К ф – конденсаторы, к-рыми в пром-сти служат теплообменники разл. конструкций, а в

лаб. практике – обычные холодильники. Рабочие параметры процесса: регулируемые – расходы начальной паровой смеси и хладагента, подаваемого в конденсаторы; контролируемые – помимо указанных, т-ры паровых смесей на входе в конденсатор и выходе из него, а также расход конденсата.

К. ф. широко используют при *ректификации* разных смесей с целью получения флегмы, возвращаемой в ректификац. колонну (дефлегмация), при переработке природных газов и нефти, разделении газов пиролиза, газовых смесей в коксохим. пром-сти и др. См. также *Газов разделение*.

Лит. Амелин А. Г., Теоретические основы образования тумана при конденсации пара, 3 изд., М., 1972; Когаи В. Б., Теоретические основы типовых процессов химической технологии, Л., 1977; Исаченко В. П., Теплообмен при конденсации, М., 1977

В. Б. Коган

КОНДУКТОМЕ́ТРИЯ (от англ. conductivity – электропроводность и греч. metreō – измеряю), совокупность электрохим. методов анализа, основанных на измерении электропроводности $\varkappa$ жидких электролитов, к-рая пропорциональна их концентрации. Достоинства К.: высокая чувствительность (ниж. граница определяемых концентраций $\sim 10^{-4}$–10^{-5} М), достаточно высокая точность (относит. погрешность определения 0,1–2%), простота методик, доступность аппаратуры, возможность исследования окрашенных и мутных р-ров, а также автоматизации анализа. Методы К. бывают постояннотоковые и переменнотоковые; последние могут быть низкочастотными (частота тока $< 10^5$ Гц) или высокочастотными ($> 10^5$ Гц). Различают контактную и бесконтактную К. в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и входными цепями измерит. прибора. Наиб. распространены контактный низкочастотный и бесконтактный высокочастотный методы.

Контактные методы. Измерения проводят с помощью контактных ячеек (рис. 1, *а*). При этом используют электроды из Pt, Ti, нержавеющей стали и др. Для измерения $\varkappa$ р-ров с высокой концентрацией электролита (10^{-2}–10^{-3} М) применяют платинированные электроды с развитой пов-стью.

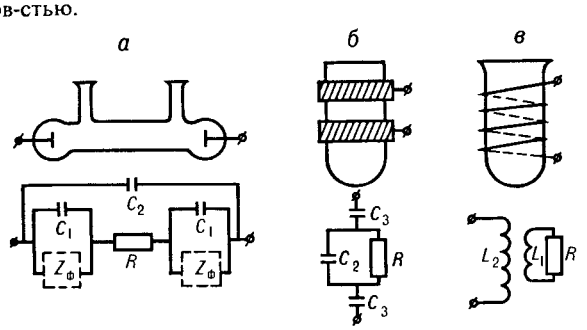


Рис. 1. Кондуктометрич. ячейки и их эквивалентные электрич. схемы: *а* – контактная ячейка, *б* – емкостная ячейка, *в* – индуктивная ячейка, R – сопротивление электролита, C_1 – емкость двойного электрич. слоя на межфазной границе электрод – электролит, C_2 – емкость р-ра, C_3 – емкость конденсатора, образованного р-ром, стенкой ячейки и внеш. электродом, $Z_ф$ – фарадеевский импеданс, связанный с протекающей на границе электрод – электролит электрохим. р-цией, L_1 и L_2 – индуктивности соотв. электролита и катушки

В прямой К. непосредственно определяют концентрацию электролита по $\varkappa$ его р-ра (если между этими величинами имеется линейная зависимость). Метод применяется гл. обр. для анализа разб. р-ров. В случае концентрир. р-ров необходимо строить градуировочные графики. Определение в-в в присут. других электролитов возможно, если концентрации последних постоянны. На методе прямой К. основаны конструкции солемеров и др. кондуктометрич. устройств, позволяющих определять солеум, а также разл. соли в минеральной, речной и морской водах, физиол. жидкостях и др. Прямую К. применяют при контроле регенерации ионитов, очистки воды, промывки осадков, при оценке качества вин, соков и др. напитков, чистоты орг. р-рителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна, почвы и т. д. Часто анализируемые образцы предварительно сжигают, а выделяющиеся газы поглощают подходящими р-рами. По электропроводности поглотителей определяют кол-ва газов (в частности, CO_2, NO_2, SO_2), следовательно – содержание соответствующих элементов, напр. C, N, S, в металлах, сплавах и орг. соединениях.

В косвенной К., позволяющей исследовать смеси электролитов, наряду с электропроводностью р-ров измеряют рефракцию, вязкость, pH, плотность или др. величины. Напр., при анализе пром. нитрующих смесей, содержащих H_2SO_4, HNO_3 и H_2O, дополнительно измеряют плотность. По совокупности всех эксперим. данных определяют количеств. состав смеси.

Кондуктометрическое титрование (К. т.) основано на изменении $\varkappa$ р-ра при хим. р-циях, связанном с изменением концентраций ионов разл. подвижности. К. т. проводят в водных, водно-орг. и неводных средах. Кривые титрования, представляющие собой зависимость $\varkappa$ от кол-ва прибавленного реагента (титранта), имеют излом в точке эквивалентности. При титровании смесей электролитов число изломов равно числу определяемых компонентов, взаимодействующих с титрантом. Форма кривых м. б. разной (рис. 2).

К. т. может быть основано на разл. р-циях. Наиб. широко используются кислотно-основные взаимодействия. Так, разработаны методы определения в воде к-т и оснований с

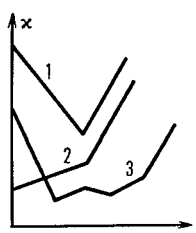


Рис. 2. Кривые кондуктометрич. титрования в контактной ячейке р-ром NaOH: 1 – соляной к-ты, 2 CH_3COOH, 3 смеси $HCl + CH_3COOH + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$ + фенол

$pK \leqslant 10$, солей слабых к-т или оснований. При титровании сильными основаниями сильных или слабых к-т $\varkappa$ до точки эквивалентности соответственно понижается (т. к. высокоподвижные ионы H^+ заменяются менее подвижными катионами титранта) или увеличивается (в результате диссоциации соли). При избытке сильного основания после точки эквивалентности $\varkappa$ резко увеличивается (рис. 2, кривые 1 и 2). При титровании солей $\varkappa$ до точки эквивалентности сравнительно мало изменяется, т. к. подвижности заменяющих друг друга ионов близки. Поэтому возможен анализ смесей солей с к-тами или основаниями, содержащих от 2 до 5 компонентов (рис. 2, кривая 3). При К. т., основанном на комплексообразовании, катионы (напр., Fe^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, РЗЭ) титруют этилендиаминтетраацетатом Na, а также тартрат-, оксалат-, цитрат-, цианид-ионами и др. Р-ции осаждения применяют для кондуктометрич. определения как анионов, так и катионов. Напр., р-ром $AgNO_3$ оттитровывают Cl^-, Br^-, I^-, CN^-; р-ром $Ba(OCOCH_3)_2$ или $BaCl_2$ SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}; р-ром $Th(NO_3)_3$ – F^-, SiF_6^{2-}; р-ром Na_2SeO_3 – Mn^{2+}, Co^{2+}. Методы К. т., основанные на р-циях окисления-восстановления, используются редко.

При т. наз. хронокондуктометрич. титровании р-р титранта подается в реакц. сосуд (электрохим. ячейку) с постоянной скоростью, так что время титрования пропорционально кол-ву прибавленного титранта. Концентрации в-в определяют по кривым «электропроводность р-ра – время титрования». Обычно осуществляется автоматич. запись кривых. Все определения, проводимые обычным К. т., могут быть осуществлены хронокондуктометрически.

Контактные методы отличаются высокой точностью. Они применяются не только для хим. анализа, но и для изучения кинетики р-ций, определения констант диссоциации (ассоциации) электролитов, р-римости осадков, коэф. диффузии и т. д.

Бесконтактные методы. Применяются для относительных измерений электропроводности, гл. обр. для высокочастот-

ного титрования. Измерения проводят с применением емкостных (*C*-) или индуктивных (*L*-) ячеек, представляющих собой сосуды из диэлектрика, к-рые соответственно имеют с внеш. стороны не менее двух металлич. электродов (рис. 1, *б*) или помещены в магн. поле катушки индуктивности (рис. 1, *в*). Электроды *C*-ячейки или катушка индуктивности соединяются с высокочастотным генератором. Электропроводность электролита при токе высокой частоты обусловлена не только реальным перемещением зарядов, но в бо́льшей мере потерями электрич. энергии в емкостной и индуктивных ячейках. Это отражается на реактивной составляющей X полного сопротивления (импеданса) цепи $Z^2 = R^2 + X^2$, где R – активное сопротивление, $X = X_L - X_C$, X_L и X_C – соотв. индуктивное и емкостное сопротивление цепи. Индуктивные ячейки используют обычно для измерения сравнительно высокой электропроводности, а емкостные – для измерения низкой электропроводности. Чувствительность измерения повышается в *C*-ячейках при использовании диэлектриков с высокой диэлектрич. проницаемостью, уменьшении толщины стенок сосуда и увеличении площади электродов, а в *L*-ячейках – с увеличением объема пробы. Применяются также комбинированные *LC*-ячейки, *RC*- и *RL*-ячейки с повыш. чувствительностью, а также многозвенные ячейки с разл. числом электродов, включенных в фазовращающие контуры автоколебат. генераторов.

При высокочастотном титровании необходимо предварительно выбирать условия с учетом характеристич. кривой ячейки, т. е. зависимости $1/X_L$ или $1/X_C$ от $\varkappa$ (рис. 3). Чем больше интервал между значениями $\varkappa \to 0$ и $\varkappa \to \infty$, в к-ром эта зависимость линейна, тем удобнее ячейка для измерений. Кроме того, чувствительность измерений различна на разл. участках характеристич. кривой; напр., в случае кривой 1 чувствительность наименьшая в максимуме и наибольшая в точках перегиба.

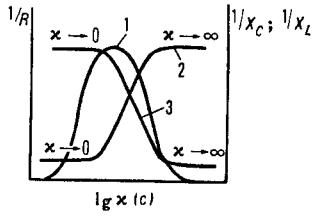


Рис. 3. Характеристич кривые бесконтактных высокочастотных ячеек: 1, 2, 3 зависимости обратных величин соотв активной, емкостной и индуктивной составляющих Z от lg x.

Кривые высокочастотного титрования имеют минимум (как кривая 1 на рис. 2) или максимум, а также могут представлять собой М-образные кривые.

Бесконтактные методы уступают контактным по точности, но превосходят их по чувствительности. Кроме того, из-за отсутствия взаимодействия материала электрода с исследуемой средой эти методы позволяют проводить измерения при высоких и низких т-рах, в агрессивных средах, в замкнутых объемах.

Они применяются для кислотно-основных титрований на фоне дифференцирующих р-рителей (CH_3COOH, ацетон, диоксан и др.), детектирования в-в в хроматографии, экспресс-анализа орг. соед., воздуха и пром. газов, анализа хим. реактивов, контроля качества лек. ср-в в запаянных ампулах, для изучения комплексообразования, гидролиза, сольватации, фазовых переходов.

Лит Худякова Т. А., Крешков А П., Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа, М., 1976, Лопатин Б. А., Высокочастотное титрование с многозвенными ячейками, М., 1980, Грилихес М. С., Филановский Б. К., Контактная кондуктометрия, Л., 1980.

Т. А. Худякова, Б. К. Филановский, М. С. Грилихес.

КОНКУРИ́РУЮЩИХ РЕА́КЦИЙ МЕ́ТОД в химической кинетике, основан на том, что одна и та же активная частица (атом, своб. радикал, ион) может одновременно участвовать в неск. р-циях с образованием разл. продуктов. Условия подбираются такими, при к-рых параллельные р-ции протекают с соизмеримыми скоростями. Из соотношения скоростей этих р-ций (или концентраций образовавшихся продуктов) вычисляют отношения констант скорости р-ций исследуемой частицы с соответствующими реагентами. К. р. м. применяют для изучения гл. обр. радикальных и ионных р-ций; он позволяет вычислять абс. значения констант скорости быстрых р-ций, оценивать реакц. способность разл. атомных групп в молекуле, в сочетании с методом изотопных индикаторов определять *кинетический изотопный эффект*.

Конкурирующие р-ции м. б. разного типа В частности, это м. б. конкуренция между моно- и бимолекулярной р-циями. Напр., при термич. распаде *трет*-бутилпероксида в присут. углеводорода RH протекают р-ции:

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO^\cdot$$

$$(CH_3)_3CO^\cdot \xrightarrow{k_1} CH_3COCH_3 + CH_3^\cdot \qquad (1)$$

$$(CH_3)_3CO^\cdot + RH \xrightarrow{k_2} (CH_3)_3COH + R^\cdot \qquad (2)$$

Образующиеся радикалы $R^\cdot$, $CH_3^\cdot$ и $(CH_3)_3CO^\cdot$ рекомбинируют. Отношение скоростей р-ций (2) и (1) $v_2/v_1 = k_2[RH]/k_1$. Если в системе избыток RH, то $v_2/v_1 = [(CH_3)_3COH]/[CH_3COCH_3]$ и можно определить $k_2/k_1 = [(CH_3)_3COH]/[CH_3COCH_3][RH]$. Поскольку известна при т-ре T $k_1 = 3{,}2 \cdot 10^{13} \exp[(-69\ кДж/моль^{-1})/RT]\ с^{-1}$ (газовая фаза), метод позволяет определить k_2 (R – газовая постоянная).

При изучении радикальных р-ций часто используют конкуренцию между рекомбинацией радикалов и их взаимод. с молекулами. Напр., при изучении р-ций CH_3 проводят фотолиз паров ацетона в присут. углеводорода RH, что вызывает протекание р-ций:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} CH_3\dot{C}O + CH_3^\cdot$$

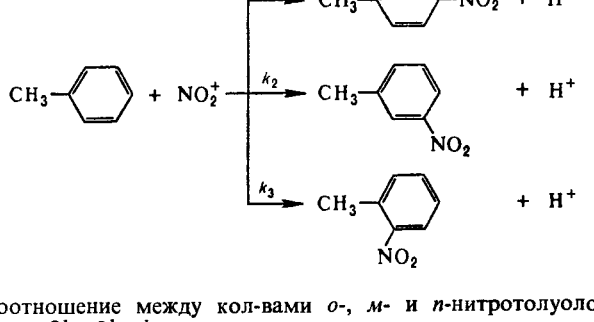
$$CH_3^\cdot + RH \xrightarrow{k_1} CH_4 + R^\cdot$$

$$CH_3^\cdot + CH_3COCH_3 \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3\dot{C}OCH_2^\cdot$$

$$CH_3^\cdot + CH_3^\cdot \xrightarrow{k_3} C_2H_6$$

Измеряются скорости образоваиия метана v_{CH_4} и этана $v_{C_2H_6}$; отношение $v_{CH_4}/v_{C_2H_6}^{1/2} = k_1(2k_3)^{-1/2}[RH] + k_2(2k_3)^{-1/2} \times [CH_3COCH_3]$, что позволяет вычислить k_1 и k_2 при известной $k_3 = 2 \cdot 10^{10}$ л/моль·с (газовая фаза, давление выше 10 кПа). Этим методом измерены константы скорости гомолитич. распада для неск. сотен соединений.

Если в молекуле имеется неск. реакц. центров, анализ образующихся изомеров позволяет определить относит. реакц. способность каждого из этих центров. Напр., при нитровании толуола азотной к-той образуются *о*-, *м*- и *п*-нитротолуолы:



Соотношение между кол-вами *о*-, *м*- и *п*-нитротолуолов равно $2k_3 : 2k_2 : k_1$.

Лит.: Кондратьев В. Н., Определение констант скорости газофазных реакций, М., 1971; Денисов Е. Т., Кинетика гомогенных химических реакций, М., 1978. *Е. Т. Денисов.*

КОНОВА́ЛОВА ЗАКО́НЫ, связывают изменения состава равновесно сосуществующих жидкой и паровой фаз двойной системы с изменениями т-ры или давления. В совр. формулировке первый К. з. устанавливает: при постоянной т-ре $T = \text{const}$ давление пара р-ра возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание к-рого в паре больше (меньше), чем в р-ре; при постоянном давлении $p = \text{const}$ т-ра кипения р-ра возрастает (уменьшается) при увеличении концентрации того компонента, содержание к-рого в паре меньше (больше), чем в р-ре.

Второй К. з.: в точке экстремума на кривой зависимости равновесного давления от состава р-ра (пара) при $T = \text{const}$ или на кривой концентрационной зависимости т-ры кипения (конденсации) при $p = \text{const}$ составы сосуществующих в равновесии жидкости и пара совпадают. Экстремумы на кривых $p(x)$ при $T = \text{const}$ и $T(x)$ при $p = \text{const}$ (x – молярная доля одного из компонентов) наблюдаются при одинаковом составе; если давление имеет максимум, то т-ра – минимум, и наоборот.

Третий К. з.: при постоянных т-ре или давлении изменение составов жидкого р-ра и пара происходит в одном направлении (симбатно).

К. з. справедливы вдали от *критического состояния* рассматриваемой системы. Они теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены для двойных систем, состоящих из жидкой и паровой фаз, Д. П. Коноваловым в 1881–84 независимо от Дж. Гиббса, к-рым в 1876–78 были высказаны более общие положения. Установлено (А. В. Сторонкин, А. Г. Морачевский, 1959), что при определенных способах изменения состава первый и третий К. з. справедливы и для *многокомпонентных систем.* Второй К. з. часто наз. законом Гиббса – Коновалова; он справедлив для систем с любым числом компонентов. Законы, аналогичные К. з., могут быть сформулированы применительно к равновесиям твердый р-р – пар и твердый р-р – жидкий р-р (для последних обычно рассматривают диаграммы состояния в координатах $T - x$ при $p = \text{const}$).

К. з. играют важную роль при построении диаграмм фазового равновесия, анализе эксперим. данных о равновесии жидкость – пар, разработке методов ректификац. разделения в-в.

Лит.: Коновалов Д. П., Об упругости пара растворов, 3 изд., М. Л., 1928; Сторонкин А. В., Морачевский А. Г., О применимости законов Коновалова и Вревского к тройным растворам, в сб.: Термодинамика и строение растворов, М., 1959, с. 87–92; Сторонкин А. В., Термодинамика гетерогенных систем, ч. 1–3, Л., 1967–69. *Л. А. Серафимов.*

КОНОВА́ЛОВА РЕА́КЦИЯ, замещение атома Н в алифатич. и алициклич. соед., а также в боковой цепи жирно-ароматич. соед. на нитрогруппу при нитровании разб. азотной к-той (жидкофазное нитрование):

$$RH + HNO_3 \rightarrow RNO_2 + H_2O$$

К. р. осуществляют при повышенном или нормальном давлении. Скорость р-ции и выход нитросоед. зависят от т-ры, концентрации HNO_3, строения исходного соединения. Обычно используют 7–70%-ную HNO_3. Если замещение осуществляется у асимметрич. атома С, происходит образование оптически активных нитросоединений.

Оптимальная т-ра нитрования предельных углеводородов 110–140 °С, концентрация HNO_3 13,5%. Наиб. легко замещаются атомы Н у третичного атома С, труднее – у вторичного, наиб. трудно у первичного. Алканы, содержащие третичные атомы С, нитруются с образованием значит. кол-ва динитро- и тринитросоединений.

Алициклич. углеводороды с третичным атомом С нитруются 9–10%-ной HNO_3, незамещенные – 20%-ной. Нитрование жирно-ароматич. углеводородов протекает в α-положение боковой цепи, причем в осн. образуются мононитросоединения. Алкилгалогениды нитруются легче, чем соответствующие углеводороды. Первичные и вторичные алкилгалогениды при этом образуют нитросоединения, содержащие галоген, третичные отщепляют HHal с образованием непредельных углеводородов, к-рые могут подвергаться нитрованию. Спирты в условиях К. р. окисляются гл. обр. в к-ты, из альдегидов могут образовывать *гем*-динитросоединения. Нитрование кетонов приводит к динитрокетонам или к карбоновым к-там и динитроалканам:

$$RCOCH_2R' \xrightarrow{HNO_3} RCOC(=NOH)R' \xrightarrow{HNO_3} RCOC(NO_2)_2R' \rightarrow$$

$$\xrightarrow{H_2O} RCOOH + R'CH(NO_2)_2$$

Действием сильно разб. HNO_3 на карбоновые к-ты получают их нитропроизводные, действием более концентрированной – динитроалканы. Как и в случае углеводородов, в карбоновых к-тах легче всего замещение происходит при третичном атоме С. Основная побочная р-ция процесса – окисление исходных соед.; др. побочные р-ции – образование нитритов, нитрозосоединений и полинитросоединений.

Модификации К. р. – нитрование в присут. кислорода (модификация А. И. Титова) и парофазное нитрование углеводородов при атм. давлении и т-ре 150–600 °С (р-ция Хасса). В последнем процессе используют 35–70%-ную HNO_3 при соотношениях углеводорода и кислоты (2–10) : 1; р-ция промотируется следами O_2 или галогенов. В интервале 250–450 °С при нитровании алканов образуются мононитропроизводные с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соед.; при более высоких т-рах наряду с нитрованием наблюдается расщепление алканов и образование нитросоед., содержащих меньшее число углеродных атомов, чем в исходном соединении.

К. р. используют для пром. получения нитроалканов и нитроциклоалканов, а также в лаб. практике для устаиовления строения углеводородов.

О механизме р-ции см. *Нитрование.*

Р-ция открыта М. И. Коноваловым в 1888.

Лит.: Забродиии А. С., Забродина К. С., в кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 7, М., 1958, с. 133 222; Топчиев А. В., Нитрование, М., 1965; Химия алифатических и алициклических нитросоединений, М., 1974, с. 9–18; Перекалин В. В., Сопова А. С., Липина Э. С., Непредельные нитросоединения, 3 изд., Л., 1982. *Г. Л. Мищенко.*

КОНОПЛЯ́НОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

КОНСЕРВАЦИО́ННЫЕ МАСЛА́, нефтяные масла с антикорроз. присадками (1–3% по массе), предназначенные для предотвращения коррозии внутр. полостей разл. механизмов (цилиндров двигателей внутр. сгорания и компрессоров, редукторов, масляных и топливных систем, узлов подшипников и др.) при их длит. консервации. К. м. применяют также для наружной консервации металлич. изделий, защищенных от прямого контакта с атмосферой упаковкой, чехлами, кожухами и др. В качестве присадок наиб. распространены сульфонаты Ва или Са, окисленные петролатум, нитрованные нефтяные масла. Разновидность К. м. – т. наз. рабоче-консервационные масла, получаемые добавлением спец. присадок (20–25%) в рабочие, или стандартные, масла (газотурбинные, моторные, трансмиссионные) при эксплуатации механизмов. Использование этих масел обеспечивает работу, консервацию и послед. ввод в действие механизмов без расконсервации с заменой на рабочие масла только при очередной полной смене.

К. м. заливают в механизм после удаления рабочего масла либо наносят на металлич. пов-сть кистью, распылением пульверизаторами или окунанием. К. м. применяют самостоятельно или в сочетании с разл. видами упаковки (ингибитированная бумага, герметичные чехлы), с осушкой воздуха, летучими ингибиторами коррозии (усиливают защиту расположенных над уровнем масла пов-стей, с к-рых последнее при хранении может постепенно стекать). В зависимости от упаковки и условий хранения механизмов срок защиты их от коррозии с помощью К. м. 1–7 лет.

Лит.: Товарные нефтепродукты. Свойства и применение, 2 изд., М., 1978; Рабоче-консервационные смазочные материалы, М., 1979. *В. В. Синицын.*

КОНСЕРВАЦИО́ННЫЕ СМА́ЗКИ, предназначены для защиты металлоизделий, деталей машин, запасных частей

к ним, неокрашенных и особенно движущихся металлич. пов-стей от атм. коррозии. Различают углеводородные (*вазелины*), мыльные и рабоче-консервац. пластичные смазки. Традиц. пластичные К. с. – вазелины (напр., т. наз. техн. вазелин, пушечная смазка), получаемые сплавлением нефтяных масел с твердыми углеводородами (парафином, церезином, петролатумом). В состав углеводородных К. с. вводят антикорроз. и адгезионные присадки. Вазелины имеют низкую т-ру плавления (50–60 °С), водостойки, устойчивы к окислению, морозоустойчивы (при т-ре до – 45 °С используют для смазки артиллерийских орудий). Их удобно наносить на защищаемые пов-сти в расплавл. виде, а удалять горячей водой или паром. Нанесение вазелинов намазыванием при т-рах ниже 10 °С затруднено из-за резкого повышения их вязкостн.

Широкое применение нашли жидкие К. с., к-рые по сравнению с пластичными смазками можно использовать без подогрева и наносить на труднодоступные внутр. пов-сти изделий. Толщина пленок этих смазок ок. 50 мкм, поэтому расконсервация машин при вводе их в эксплуатацию необязательна.

Мыльные К. с. получают введением в вязкие нефтяные масла твердых загустителей (как правило, алюминиевого мыла). Эти смазки нельзя расплавлять, т. к. при этом они разлагаются. Мыльные К. с. применяют для защиты от коррозии металлич. пов-стей, находящихся в контакте с морской водой, наносят на провода высоковольтных ЛЭП и т. п. Рабоче-консервац. пластичные смазки – антифрикц. смазочные материалы с хорошими защитными от коррозии св-вами благодаря введению в их состав антикорроз. присадок (напр., литолов).

Выпуск К. с. в СССР 6,8% от произ-ва пластичных смазок (1985).

Лит.: Синицын В. В., Подбор и применение пластичных смазок, 2 изд., М., 1974; его же, Пластичные смазки в СССР. Ассортимент. Справочник, М., 1984.

В. В. Синицын.

КОНСИСТЕ́НТНЫЕ СМА́ЗКИ, см. *Пластичные смазки.*

КОНСТА́НТА РАВНОВЕ́СИЯ (от лат. constans, род. падеж constantis – постоянный, неизменный), величина, определяющая для данной хим. р-ции соотношение между термодинамич. активностями исходных в-в и продуктов в состоянии хим. равновесия. В общем случае р-ции $\sum_i \nu_i A_i \rightleftarrows \sum_j \nu'_j A'_j$, где ν_i и ν'_j – стехиометрич. числа исходных в-в A_i ($i = 1, 2, \ldots, q$) и продуктов р-ции A'_j ($j = 1, 2, \ldots, r$), активности к-рых соотв. a_{A_i} и $a_{A'_j}$, константа равновесия

$$K_a = \prod_j a_{A'_j}^{\nu'_j} / \prod a_{A_i}^{\nu_i} \qquad (1)$$

(Π – оператор произведения). Это выражение является мат. записью *действующих масс закона*; оно справедливо для всех состояний хим. равновесия системы независимо от ее начального состава и наличия в ней др. хим. р-ций.

К. р. связана со стандартным изменением энергии Гиббса ΔG^0 рассматриваемой р-ции при данных т-ре T и давлении p соотношением: $RT\ln K_a = -\Delta G^0$ (R – газовая постоянная). Зависимости K_a от т-ры и давления выражаются соотношениями:

$$(\partial \ln K_a/\partial T)_p = \Delta H^0/RT^2 \text{ и } (\partial \ln K_a/\partial p)_T = -\Delta V^0/RT,$$

где ΔH^0 и ΔV^0 – соотв. стандартные изменения энтальпии и объема системы при данной р-ции. Численное значение K_a зависит от способа выбора *стандартного состояния* для каждого из участвующих в р-ции в-в. Для р-ций в р-рах в качестве стандартного состояния реагентов м. б. приняты чистые жидкости при тех же T и p: тогда K_a не зависит от природы р-рителя; последний в этом случае определяет значения коэф. активности, связывающих активности в-в с их концентрацией. Для разб. р-ров часто в качестве стандартных состояний реагентов принимают их гипотетич. состояния в предельно разб. р-ре в том же р-рителе, но при единичной концентрации (для рассматриваемой концентрац. шкалы); тогда активность реагента при предельном разбавлении совпадает с его концентрацией, а значение K_a зависит от природы р-рителя. Изменение K_a при перемене р-рителя отражает изменение *сольватации* – взаимод. молекул реагирующих в-в с молекулами р-рителя. Если в р-ции принимают участие твердые или жидкие в-ва, составляющие индивидуальную фазу, их состояния принято считать стандартными, поэтому их активности равны единице и не входят в выражение для K_a (хотя соответствующие вклады в изменение энергии Гиббса учитываются).

Для р-ций в газах в выражение для К. р. вместо активностей a входят *летучести* f реагирующих в-в; К. р. в этом случае обозначается K_f. Если реагирующую систему можно считать смесью идеальных газов, летучесть любого из компонентов смеси равна его парциальному давлению p_i, что позволяет выражать К. р. через p_i (обозначается K_p и численно совпадает с K_f) или молярные концентрации $c_i = p_i/RT$ (обозначается K_c). Эти две К. р. связаны соотношением: $K_c = K_p/(RT)^{\Delta\nu}$, где $\Delta\nu = \sum_j \nu'_j - \sum_i \nu_i$ – изменение числа молей газообразных в-в в результате р-ции. Зависимость K_p (и K_c) от т-ры выражается ур-нием Вант-Гоффа

$$d\ln K_p/dT = \Delta H^0/RT^2,$$

к-рое наз. также уравнением изобары реакции, поскольку содержит в правой части изобарный тепловой эффект р-ции ΔH^0. Аналогичное ур-ние

$$d\ln K_c/dT = \Delta U^0/RT^2$$

содержит изохорный тепловой эффект р-ции $\Delta U^0 = \Delta H^0 - RT\Delta\nu$ и потому известно как уравнение изохоры реакции.

Расчет К. р. выполняется с применением таблиц термодинамич. св-в в-в по ур-нию: $RT\ln K_p = T\Delta S^0 - \Delta H^0$, где ΔS^0 – стандартное изменение энтропии системы при р-ции; возможен также расчет K_p методами статистич. термодинамики, в осн. для р-ций без участия конденсир. фаз. В случае р-ций в р-рах для расчета K_a используют *корреляционные соотношения*. Определение К. р. всех протекающих в системе р-ций и решение ур-ний (1) совместно с ур-ниями материального баланса позволяет отыскать равновесные составы системы при заданных начальных условиях.

Лит.: Киреев В. А., Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, 2 изд., М., 1975; Жоров Ю. М., Термодинамика химических процессов, М., 1985. См. также лит. при ст. *Химическая термодинамика.*

В. А. Михайлов.

КОНСТА́НТА СКО́РОСТИ реакции, коэффициент пропорциональности в кинетич. ур-нии хим. р-ции, выражающем зависимость скорости р-ции v от концентрации к.-л. из компонентов реакц. смеси. Для бимолекулярных р-ций типа $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow$ продукты, протекающих при постоянном объеме, согласно *действующих масс закону*, $v = k[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B}$, где ν_A и ν_B – стехиометрич. коэф. реагирующих в-в A и B, k – константа скорости; численно $k = v$ при $[A] = [B] = 1$ моль/л. Для мономолекулярных р-ций К. с. имеет размерность $с^{-1}$, для бимолекулярных – л/моль·с, для тримолекулярных – $л^2$/моль^2·с. Помимо истинной К. с. часто имеют дело с эффективной К. с. $k_{эфф}$ в рассматриваемом эксперименте; если, напр., бимолекулярная р-ция между A и B происходит при большом избытке в-ва B и концентрация [B] практически не меняется, кинетич. ур-ние р-ции м. б. записано в виде:

$$v = k[A]^{\nu_A}[B]^{\nu_B} = (k[B]^{\nu_B})[A]^{\nu_A} = k_{эфф}[A]^{\nu_A}.$$

Для сложных р-ций, протекающих в неск. стадий, часто скорость р-ции не м. б. представлена как простая пропорциональная зависимость v от концентрации реагентов и выражается более сложным ур-нием, напр.: $v = k'[A][B](1 + k''[B])^{-1}$; тогда k' и k'' наз. коэффициентами в ур-нии для скорости р-ции. Если скорость сложной р-ции м. б. выражена через произведение концентраций реагентов, то коэф. пропорциональности k наз. коэффициентом скорости или эффективной К. с. Если р-ция между A и B протекает на пов-сти (напр., катализатора) и ее скорость $v \sim [A][B]S$ (S – площадь пов-сти), то $k = v/[A][B]S$ чаще всего рассматривают как эмпирическую (кажущуюся) К. с.

Зависимость К.с. от т-ры T выражается *Аррениуса уравнением:* $k = A\exp(-E/RT)$, где A – предэкспоненц. множитель, E – энергия активации р-ции, R – газовая постоянная. Значения К.с. изменяются с т-рой в широких пределах, напр. для бимолекулярных р-ций – от 10^{10} до 10^{-10} л/моль·с.

К.с. – фундам. кинетич. характеристика р-ции в данных условиях (фаза, среда, т-ра, давление), не зависящая от концентраций реагентов. Нахождение К.с. из эксперим. даных наз. обратной задачей хим. кинетики; использование известных К.с. для расчета концентраций компонентов реакц. смеси в данный момент времени (при известных начальных концентрациях) в хим. кинетике наз. прямой задачей.

Лит. см. при ст. *Кинетика химическая.* *Е. Т. Денисов.*

КОНСТАНТА́Н, см. *Меди сплавы.*

КОНСТРУКЦИО́ННАЯ КЕРА́МИКА, керамич. материалы, обладающие повышенной мех., термич. и хим. стойкостью. По хим. составу разделяют на нитридную, карбидную и оксидную (см. также *Керамика*). Наиб. применение находит К.к. на основе Si_3N_4, SiC и ZrO_2.

К.к. обладает высокой прочностью и жаропрочностью, при 20 °С средняя $\sigma_{раст} \sim 350$ МПа. После выдержки в течение 1000 ч при 1200 °С К.к. имеет $\sigma_{раст} = 290$ МПа, характеризуется отсутствием ползучести при нагрузке не менее 100 МПа, а также высоким значением модуля надежности Вейбулла $m \geqslant 20$ (для мн. видов керамики $m = 3-5$). Способность К.к. сопротивляться коррозии определяется после испытания в течение 1000 ч при т-ре 1300 °С в агрессивной среде. При этом изменение массы испытуемого образца не должно превышать 10^{-2} кг/м^2 при $\sigma_{раст} \geqslant 190$ МПа и $m \geqslant 20$. Уд. износ деталей из К.к. после 1000 ч выдержки при 800 °С не должен превышать 10^{-14} м^2/кг (шероховатость пов-сти не выше 2 мкм); при этом $\sigma_{раст} \leqslant 490$ МПа, $m \geqslant 22$.

О методах изготовления и областях применения К.к. см. *Керамика.* Оценку прочностных св-в К.к. в соответствии с условиями эксплуатации проводят неразрушающими методами контроля за работой деталей и конструкции в целом.

Лит. Неметаллические тугоплавкие соединения, М., 1985; Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония, М., 1985; Progress in nitrogen ceramics, ed. by F. L. Riley, Boston, 1983. *А. С. Власов.*

КОНТА́КТ ПЕТРО́ВА, см. *Сульфонаты.*

КОНТА́КТНАЯ ОЧИ́СТКА нефтепродуктов, осуществляется с помощью адсорбентов для улучшения физ.-хим. св-в и эксплуатац. характеристик. Из нефтепродуктов удаляют нестабильные продукты разложения углеводородов, кислые и смолисто-асфальтеновые в-ва, серо-, азот- и кислородсодержащие соед. и др. вредные примеси. Адсорбенты – прир. продукты (обычно отбеливающие земли).

Наиб. часто К.о. служит заключит. стадией произ-ва нефтяных масел и применяется для их доочистки после проведения спец. очистки с помощью H_2SO_4 (см. *Сернокислотная очистка*) либо избирательными р-рителями (см. *Селективная очистка*). Эффективность К.о. определяется т-рой процесса, продолжительностью контактирования масла с отбеливающей землей и ее расходом. Последний зависит от активности адсорбента, качества очищаемого масла, необходимой глубины доочистки и, как правило, составляет (в % по массе): для дистиллятных масел 3–5, для остаточных масел 5–20. Увеличение вязкости масел и снижение активности используемой отбеливающей земли требуют более высокой т-ры контактирования. Чаще всего доочистку маловязких дистиллятных масел осуществляют при 120–180 °С, вязких остаточных масел – при 180–300 °С.

Принципиальная технол. схема К.о.: смешение предварительно тонкоизмельченной отбеливающей земли (размер частиц ок. 0,1 мм) с очищаемым маслом; контактирование этих компонентов в течение 15–25 мин при выбранной т-ре; отгонка остатков селективного р-рителя, воды и низкокипящих продуктов разложения углеводородов; отделение адсорбента фильтрованием на дисковых или рамных фильтрах. Отработанную отбеливающую землю, в к-рой остается до 50% по массе масла, подвергают регенерации и возвращают в систему либо используют в качестве наполнителей дорожных битумов, при произ-ве цемента и т. п.

В результате К.о. значительно повышается стабильность нефтепродуктов и происходит их осветление. В последнее время при получении мн. нефтяных масел К.о. успешно заменяют более эффективным методом – *гидроочисткой.*

Лит.: Технология переработки нефти и газа, ч. 3 – Черножуков Н. И., Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов, 6 изд., М., 1978, с. 242–45. *Б. В. Грязнов.*

КОНФИГУРАЦИО́ННОГО ВЗАИМОДЕ́ЙСТВИЯ МЕТО́Д (метод взаимодействия конфигураций), квантовохим. метод приближенного решения ур-ния Шрёдингера для многоэлектронной мол. системы в основном и возбужденных состояниях. Основан на *адиабатическом приближении* и позволяет в принципе находить электронные волновые ф-ции и энергетич. уровни молекулы с любой наперед заданной точностью, чем отличается от заведомо приближенных *молекулярных орбиталей методов.*

Осн. понятие К.в.м. – конфигурац. ф-ция состояния (КФС) – приближенная волновая ф-ция молекулы для заданного электронного состояния, определяемая на основе метода мол. орбиталей как антисимметризованное произведение волновых ф-ций отдельных электронов, составленное с учетом суммарного спина, принципа Паули и симметрии расположения ядер. КФС отвечает определенному распределению электронов по орбиталям, т.е. определенной электронной конфигурации, и передает особенности волновой ф-ции молекулы лишь в той мере, в какой кулоновское взаимод. всех электронов можно приближенно рассматривать как взаимод. электрона с усредненным полем. Взаимная согласованность движений электронов (электронная корреляция) не описывается одной КФС, однако состояние молекулы можно охарактеризовать неск. КФС, каждая из к-рых выделяет одну из особенностей сложного движения электроов. Напр., в электронном распределении, описывающем хим. связь, одни КФС могут выделять ковалентные, а другие – ионные составляющие связи (см. *Валентных связей метод*).

Сущность К.в.м. представление сложного согласованного движения электронов в многоэлектронной мол. системе комбинацией (суперпозицией) относительно независимых движений, к-рым отвечают КФС. К.в.м. является линейным *вариационным методом,* в к-ром каждое электронное состояние приближенно описывается волновой ф-цией Ψ, представленной линейной комбинацией конечного числа m специальным образом выбранных КФС Φ_k: $\Psi = \sum_{k=1}^{m} c_k\Phi_k$, где c_k – подлежащие определению коэффициенты, отражающие роль отд. типов движений электронов в эволюции системы как целого. Совр. вычислит. техника позволяет учитывать $\sim 10^6$ КФС и для малых молекул, напр. H_2O, получать практически точные решения электронного уравнения Шрёдингера.

Рассмотрим, напр., низшие по энергии состояния молекулы H_2 типа $^1\Sigma_g^+$, т.е. состояния с нулевым суммарным спином и волновыми ф-циями, не меняющимися при всех операциях симметрии системы ядер. В рамках метода мол. орбиталей эти состояния можно описать двумя КФС Φ_1 и Φ_2, соответствующими электронным конфигурациям σ_g^2 и σ_u^2 (мол. орбитали σ_g и σ_u симметричны относительно оси, соединяющей ядра, и сохраняют или меняют знак при инверсии). В рамках К.в.м. указанные состояния описываются более точно волновыми ф-циями $\Psi_1 = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2$ и $\Psi_2 = -c_2\Phi_1 + c_1\Phi_2$, где c_1 и c_2 – подлежащие определению коэффициенты, удовлетворяющие нормировочному условию: $c_1^2 + c_2^2 = 1$. Среднее значение энергии молекулы для состояния с ф-цией Ψ_1 ниже, чем для Φ_1, т.к. при учете межэлектронного отталкивания уменьшается вероятность локализации обоих электронов в одном малом объеме и увеличивается среднее расстояние между электронами.

Для одной и той же молекулы в зависимости от расположения ядер и типа состояния вклады разл. КФС в волновую ф-цию могут меняться, поэтому в одних случаях

можно ограничиться единственной КФС, применяя метод мол. орбиталей, а в других необходимо учитывать многоконфигурац. характер волновой ф-ции, т. е. использовать К. в. м. Качеств. заключения о необходимости применения К. в. м. часто дает анализ корреляц. диаграмм (см. *Орбиталь, Вудворда–Хофмана правила*). Напр., основное состояние молекулы H_2 вблизи равновесного межъядерного расстояния хорошо описывается методом мол. орбиталей, т. к. $\Psi_1 \approx \Phi_1$. Однако вблизи диссоциац. предела необходим учет электронной корреляции с помощью К. в. м., т. к. $\Psi_1 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_1 + \Phi_2)$. Как правило, вблизи равновесного расположения ядер достаточно в основном состоянии применять метод мол. орбиталей. Если же при изменении положений ядер происходит разрыв или образование связей, то без учета электронной корреляции нельзя получить правильное описание процесса.

В квантовохим. задачах применяются разл. варианты К. в. м., отличающиеся способом выбора учитываемых КФС. Нередко совмещают К. в. м. с методами *возмущений теории*, что позволяет учесть вклады от целых классов КФС в полную волновую ф-цию. Разработаны компромиссные варианты К. в. м., в к-рых описывается лишь наиб. важная часть корреляции, отвечающая взаимной обусловленности движений электронных пар (методы связанных электронных пар, кластерных разложений и др.).

Использование К. в. м. определяется той ролью, к-рую играет электронная корреляция в мол. процессах. Учет корреляции необходим при описании *дисперсионного взаимодействия*, изменения фотоэлектронных и Оже-спектров при изменении структурных фрагментов молекулы. Во мн. хим. р-циях, в т. ч. каталитических, волновые ф-ции переходных состояний имеют существенно многоконфигурац. характер; то же относится к возбужденным состояниям молекул. С электронной корреляцией связывают нарушения *Хунда правил*, изменение порядка заполнения одноэлектронных уровней в атомах переходных элементов.

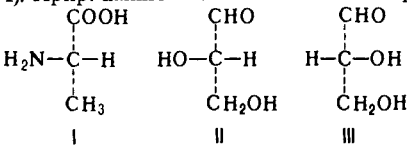
По мере развития представления о природе хим. связи необходимость учета электронной корреляции методами типа К. в. м. приобретает все более важное значение.

Методы, близкие к К. в. м., все шире используются при решении задач о колебаниях многоатомных молекул.

Лит Рамбиди Н Г, Степанов Н Ф, Демеитьев А И, Квантово-механические расчеты двухатомных молекул, М, 1979 (Итоги науки и техники Сер Строение молекул и химическая связь, т 7), Уилсон С, Электроиные корреляции в молекулах, пер с англ, М, 1987 *В И Пупышев*

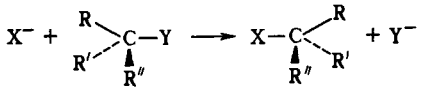
КОНФИГУРА́ЦИЯ СТЕРЕОХИМИ́ЧЕСКАЯ, характеризует относит. пространств. расположение атомов или групп атомов в молекуле хим. соединения. Термин «К. с.» многозначен, и смысл его зависит от конкретного понимания или определения пространств. порядка атомов. 1) Его используют для характеристики фигуры или многогранника, образованного атомами молекулы. Напр., говорят о тетраэдрич. конфигурации молекулы метана, или тригонально-бипирамидальной конфигурации молекулы PCl_5 (см. *Координационные полиэдры*).

2) Термин «К. с.» употребляют вместе с конкретным дополнит. определением или термином, характеризующим специфику пространств. расположения атомов. Так, можно говорить о *цис-* или *транс*-конфигурации, *Z-* или *E*-конфигурации, *R-* или *S*-конфигурации, *D-* или *L*-конфигурации, *мезо-*, *трео-* или *эритро*-конфигурации. При этом особенно часто понятие К. с. относится к расположению атомов или групп в пространстве вокруг асимметрич. атома С. Напр., аминокислоты относят к *L*-ряду, если в стереохим. проекции Фишера аминогруппа расположена слева, как, напр., в *L*-аланине (ф-ла I). Прир. аминокислоты имеют *L*-конфигурацию.



I II III

В сахарах К. с. определяется асимметрич. атомом, соседним с первичной спиртовой группой, К. с. к-рого сравнивается с конфигурацией асимметрич. атома *L-* и *D*-глицеринового альдегида (соотв. ф-лы II и III). Сравнение между собой К. с. асимметрич. атомов углерода в к.-л. молекулах наз. корреляцией конфигураций, а определенные таким образом К. с.–относительными конфигурациями. Замещение у асимметрич. атома С может приводить к изменению К. с. Примером может служить обращение К. с. в р-ции бимолекулярного нуклеоф. замещения S_N2:



Методом аномального рассеяния рентгеновских лучей было установлено, что соед. I–III действительно имеют К. с., к-рая соответствует именно этим проекц. формулам. Поэтому если относит. конфигурации к.-л. асимметрич. атомов определены путем сопоставления с этими структурами, то такие К. с. наз. также абсолютными конфигурациями.

3) К. с. рассматривается как определенная характеристика энантиомерных объектов: молекулы, имеющие одинаковую последовательность связей между атомами и одинаковое относит. расположение атомов в пространстве, но являющиеся энантиомерными объектами, обладают разл. конфигурациями. К. с. хиральной молекулы может сохраняться при значит. деформации этой молекулы, но переход одного энантиомера в другой всегда означает обращение К. с. Совр. рассмотрение К. с связывает ее с понятием молекулярной топологической формы (МТФ) молекулы, под к-рой понимается геом. фигура (в топологич. смысле), характеризующая пространств. расположение ядер данного объекта в сочетании с особыми точками, как, напр., центр инверсии. К. с. сохраняется при любых деформациях молекулы до тех пор, пока не исчезает хиральность и пока сохраняется МТФ. Учет К. с. необходим при определении строения и планировании синтеза мн. классов прир. соединений, таких, как углеводы, пептиды и белки, антибиотики, алкалоиды и т. д.

Лит Илиел Э, Стереохимия соединений углерода, пер с англ, М, 1965, Топологическое определеиие понятия «Стереохимическая конфигурация», «Ж орган химии», 1979, т 15, № 9, с 1785–93, Mislow K, Introduction to stereochemistry, N Y Amst, 1966 *Н С Зефиров*

КОНФОРМА́ЦИИ МОЛЕ́КУЛЫ, см. *Конформационный анализ.*

КОНФОРМАЦИО́ННАЯ ИЗОМЕРИ́Я, см. *Конформационный анализ, Внутреннее вращение молекул.*

КОНФОРМАЦИО́ННЫЕ ЭФФЕ́КТЫ, см. *Конформационный анализ.*

КОНФОРМАЦИО́ННЫЙ АНА́ЛИЗ, раздел стереохимии, изучающий коиформации молекул, их взаимопревращения и зависимость физ. и хим. св-в от конформац. характеристик. Конформации молекулы–разл. пространств. формы молекулы, возникающие при изменении относит. ориентации отдельных ее частей в результате внутр. вращения атомов или групп атомов вокруг простых связей, изгиба связей и др. Каждой определенной конформации соответствует определенная энергия. При рассмотрении пов-сти потенц. энергии основного состояния молекулы как ф-ции координат атомных ядер возможно существование одного, двух и более энергетич. минимумов. В этом случае имеются соотв. одна, две и более устойчивые конформации (в общем случае различающиеся по своей энергии), разделенные потенц. барьером (барьерами). Множество конформаций, находящихся в окрестности энергетич. минимума с энергией ниже соответствующего потенц. барьера, представляет собой конформер. Обычно понятие конформера отождествляют с конформацией, имеющей миним. энергию. Явление существования разл. конформеров наз. конформац. изомерией. Любой переход между двумя конформациями, осу-

ществляемый без нарушения целостности молекулы, есть конформац. переход. Переход между конформерами требует преодоления потенц. барьера. Наиб. часто в К. а. рассматривают переходы, реализующиеся в форме вращения относительно связей (см. *Внутреннее вращение молекул*) или *пирамидальной инверсии*. Реже встречаются *политопные перегруппировки*, посредством к-рых происходят конформац. переходы в нек-рых комплексных и неорг. соединениях (напр., псевдовращение Берри в тригонально-бипирамидальных структурах). Конформац. переход может приводить к изменению конфигурации молекулы (см. *Конфигурация стереохимическая*), даже если он связан только с процессом вращения вокруг связей; так, взаимопревращение (интерконверсия) двух конформеров 1,2-*цис*-дизамещенного циклогексана или двух *гош*-конформеров 1,2-дизамещенного этана есть одновременно и акт энантиомеризации. (Об обозначениях конформеров см. *Номенклатура стереохимическая*.)

Энергетические барьеры и относительная стабильность конформеров ациклических соединений. При достаточно высоких барьерах интерконверсии возможно разделение конформац. изомеров, напр., в случае *орто*-замещенных бифенилов (атропоизомерия). Применение очень низких т-р позволило разделить конформеры замещенных циклогексанов. Однако ввиду относительно низких потенц. барьеров конформац. переходы при обычных условиях происходят, как правило, очень быстро, и молекулы существуют в виде равновесной смеси конформеров. Разность своб. энергий ΔG конформеров A и B связана с константой конформац. равновесия K ур-нием (1) и с соответствующими разностями энтальпий и энтропий ур-нием (2):

$$\Delta G_{A\to B} = G_A - G_B = -RT\ln K = -RT\ln([A]/[B]), \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

где T – абс. т-ра, R – газовая постоянная, $[A]$ и $[B]$ – концентрации конформеров A и B соответственно. Энтропийный вклад $T\Delta S$ значителен при наличии двух и более эквивалентных конформеров, напр. при нахождении разности своб. энергий *анти*- (1 конформер) и *гош*-форм бутана (2 конформера). Константа скорости $k_{скор}$ взаимопревращения энергетически вырожденных конформеров определяется величиной барьера $\Delta G^{\neq}$:

$$k_{скор} = \frac{kT}{h}\exp(-\Delta G^{\neq}/RT), \quad (3)$$

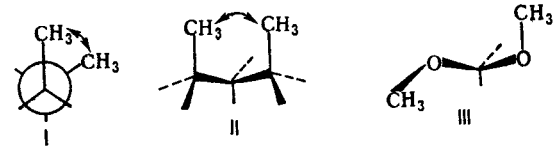
где k и h – постоянные Больцмана и Планка соответственно.

При внутр. вращении вокруг простой связи С—С в этане возникают три минимума, отвечающие стабильным шахматным конформациям, и три максимума, отвечающие заслоненным конформациям, что соответствует барьеру третьего порядка (трехкратному). Зависимость потенц. энергии V от угла относит. поворота φ выражается ур-нием:

$$V(\varphi) = (V_3/2)(1 - \cos 3\varphi). \quad (4)$$

Величина барьера в этане оценивается в 12-14 кДж/моль. Замещение в этановом фрагменте приводит к изменению формы кривой потенц. энергии. Так, в случае бутана минимумы и максимумы не идентичны друг другу. Два максимума имеют энергию ок. 16 кДж/моль и один – ок. 25 кДж/моль относительно устойчивой *анти*-конформации. В общем случае ф-ция потенц. энергии $V(\varphi)$ м. б. разложена в ряд потенциалов разл. порядка.

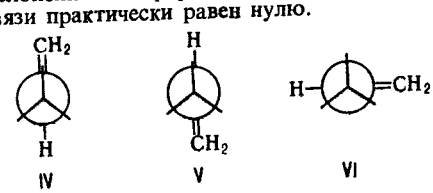
Величины барьеров, как и разность энергий конформеров, зависят от типа связи, электронной природы и объема заместителей. Для бутана разность энергий *гош*- и *анти*-конформаций оценивается в 2,5–3,8 кДж/моль [$\Delta H \simeq -2{,}9$ кДж/моль, $\Delta S \simeq -5{,}9$ Дж/(моль·К)] и обусловлена отталкиванием метильных групп в *гош*-форме (ф-ла I). Переход от газовой фазы к конденсированной способствует стабилизации *гош*-конформера. Увеличение объема заместителей при связи С—С приводит к усилению *гош*-отталкивания. Дополнит. влияние (обычно отталкивание) оказывает электростатич. взаимод. полярных заместителей. Для гомологов бутана порядок стабильности аналогичен. Так, для пентана устойчивость конформеров увеличивается в ряду *гош*$^+$. *гош*$^-$ < *гош*, *анти* < *анти*, *анти* (знаки + или – характеризуют знак угла относит. поворота; в ф-ле I он положительный). Особенно неблагоприятны 1,3-взаимодействия $CH_3 \ldots CH_3$ в *гош*$^+$-, *гош*$^-$-конформации II. Для высших членов ряда конформация плоского зигзага (*анти*, *анти*,...) становится статистически неблагоприятной.



I II III

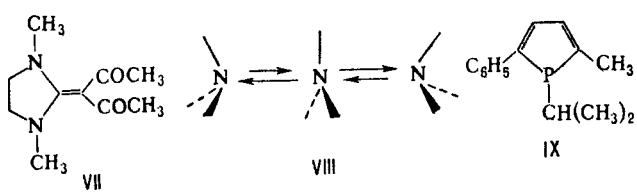
Введение в цепочку двух и более гетероатомов может принципиально изменить относит. стабильность конформеров. Напр., *гош*$^-$,*гош*$^-$-конформер диметоксиметана (III) на 8,1 кДж/моль стабильнее *гош*-, *анти*-формы и на 14,2 кДж/моль стабильнее *анти*-,*анти*-формы (следствие обобщенного аномериого эффекта; см. ниже).

Для фрагмента =С—С= (в диенах, дикарбонильных соед., производных щавелевой к-ты, бензальдегиде и т. п.) устойчивы плоские конформации, что обусловлено значит. сопряжением в плоских структурах. Это приводит к двукратному барьеру вращения с максимумом при 90° (20,5 кДж/моль в бутадиене). При вращении относительно sp^2–sp^3-связи (напр., в пропилене, ацетальдегиде) обычно более стабильны заслоненные конформации типа IV, а конформации типа VI соответствуют наивысшей энергии. Конформации V представляют промежут. минимум. Если три заместителя у sp^3-атома одинаковы (нитрометан, толуол), то имеется симметричный шестикратный барьер, описываемый ф-лой $V(\varphi) = (V_6/2)(1 - \cos 6\varphi)$; устойчива также заслоненная конформация. Барьер вращения вокруг sp–sp^3-связи практически равен нулю.



IV V VI

Для молекул с кратными связями и неподеленными парами электронов одним из главных факторов, определяющих величину барьера, является степень двоесвязанности. Так, в отличие от аминов, бóльшая кратность связи С—N в амидах приводит к значит. возрастанию барьера. Наоборот, даже очень большой барьер вращения вокруг связи С=С м. б. резко снижены введением заместителей, уменьшающих порядок этой связи: для соед. VII барьер составляет <34 кДж/моль.



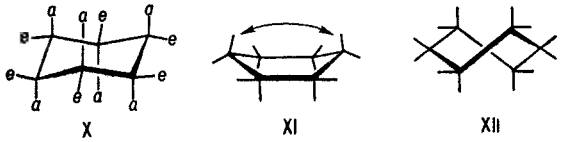
VII VIII IX

Типичным примером пирамидальной инверсии является поведение аммиака и аминов (VIII). Молекула проходит через плоскую конформацию с величиной барьера 21–25 кДж/моль. Последняя сильно возрастает для элементов высших периодов. Напр., для соед. P(III) барьер оценивается в 125–165 кДж/моль, что позволяет разделять хиральные фосфины на энантиомеры. Любые структурные особенности (электронные и стерические), стабилизирующие плоскую конформацию, уменьшают барьер, и наоборот. Вовлечение пары электронов p-орбитали в сопряжение приводит к уплощению конфигурации атома азота в амидах или совер-

шенно плоской конфигурации в пирролах. Для фосфола IX барьер инверсии при 25 °С равен 67 кДж/моль, т. е. на 105 кДж/моль ниже, чем для аналогичных насыщ. систем.

На величину барьера существенно влияет наличие соседнего гетероатома: барьер инверсии при переходе от азиридинов к оксазиридинам возрастает от 63 89 до 134 кДж/моль. Включение пирамидального атома в малый цикл сильно дестабилизирует переходное состояние. Напр., включение атома азота в трехчленный цикл (N-алкилазиридины) может настолько повысить барьер, что соед. будет существовать при комнатной т-ре в виде геом. изомеров или энантиомерных форм.

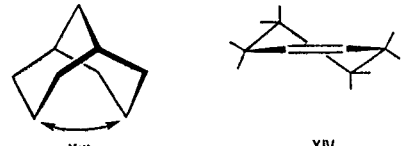
Конформации осиовиых циклических систем. Для молекулы циклогексана возможны две свободные от углового напряжения (см. *Напряжение молекул*) формы: «кресло» (ф-ла X) и «ванна» (XI). Конформация ванны сильно дестабилизироваиа внутримол. невалентными взаимод., прежде всего между т. наз. «флагштоковыми» атомами водорода. Неск. более стабильиая коиформация скрученной ванны («твист»-форма; XII) все же на 23,4 кДж/моль выше по энергии, чем конформация кресла. Поэтому циклогексан при обычной т-ре на 99,9% существует в форме двух быстро интерконвертирующих кресловидных конформаций. При переходе между ними



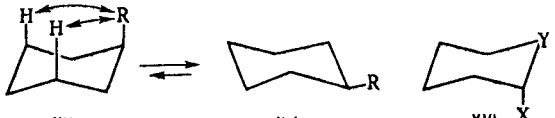
X XI XII

все аксиальные заместители *a* становятся экваториальными *e* и наоборот. Переход осуществляется через промежуточно возникающую твист-конформацию. Альтернативные твист-конформации быстро превращ. друг в друга через конформацию ванны (псевдовращение). Барьер конформац. перехода в циклогексане равен приблизительно 42 кДж/моль и мало меняется при введении заместителей. Он зиачительно снижается при наличии планарных фрагментов – эндо- и экзоциклич. двойных связей (циклогексен, циклогексанон, метиленциклогексан и т. п.).

Кресловидная конформация обычно также более стабильна для конденсированных и гетероциклич. систем. Напр., бицикло[3.3.1]нонан предпочитает конформацию двойного кресла (XIII), несмотря на сильное 3,7-отталкивание.



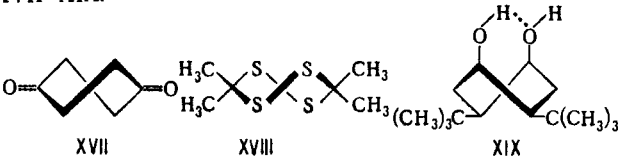
XIII XIV



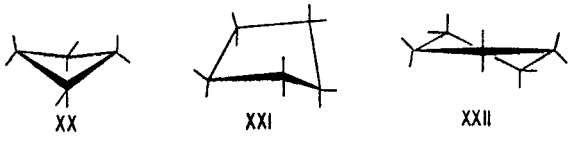
XVa XVe XVI

Циклогексен и бензопроизводные принимают форму полукресла (XIV). Для монозамещенных циклогексанов имеются две неэквивалентные конформации с заместителем в аксиальном (XV*a*) и экваториальном (XV*e*) положениях. Обычно более устойчива экваториальиая форма, что связывают с дестабилизирующим 1,3-*син*-аксиальным отталкиванием в конформере XV*a*. В случае R = HgHal соотношение стабильностей обратное. Величины конформац. своб. энергий заместителей могут использоваться по аддитивной схеме для приближенного предсказания положения конформац. равновесия полизамещенных циклогексанов (при введении поправок на взаимод. заместителей). Аксиальный конформер более стабилен для иек-рых гетероциклов с электроотрицат. заместителем в положении 2, напр. соед. XVI (X = OR, SR, Hal, Y = O, S, NR'), что обусловлено специфич. внутримол. взаимодействиями. Эта конформац. аномалия, получившая наименование аномериого эффекта, имеет большое значение в стереохимии углеводов.

Если в конформации кресла очень большой заместитель не может избежать неблагоприятного аксиального положения, то твист-форма может стать относительно более стабильной, напр., для *транс*-1,3-ди-*трет*-бутилциклогексана. Стабилизации твист-конформации способствует наличие в кольце карбонильных групп, иек-рых гетероатомов, а также внутримол. координац. взаимодействия, напр. в соед. XVII–XIX.



XVII XVIII XIX



XX XXI XXII

Для четырехчленных циклов предпочтительна сложенная конформация XX. Пятичленные циклы принимают конформацию конверта XXI или твист-конформацию XXII, к-рые исключительно быстро переходят друг в друга. При этом поочередно отгибаются все пять углов конверта (псевдовращение). Конформац. поведение молекул с числом атомов в кольце больше шести довольно сложно и характеризуется резким увеличением кол-ва относительно стабильных конформеров при увеличении размеров цикла (3 для циклогептана, 7 для циклооктана и т. д.).

Коиформационные эффекты. К. а. использует идеи, понятия и принципы двух фуидам. теорий, имеющих дело со строением молекул, а именно классич. структурной теории и квантовой химии.

В соответствии с фундаментальным для классич. теории строения понятием связи между парой атомов все взаимод. в молекуле подразделяются на взаимод. связанных атомов и взаимод. несвязанных атомов. Молекула представляется механистич. системой, состоящей из упругих шариков – атомов, соединенных гибкими и упругими стержнями – связями, к-рые направлены под определенными углами друг к другу. К. а. базируется на рассмотрении вкладов в энергию молекулы E, вносимых отклонениями длин связей ($E_{св}$) и углов ($E_{угл}$) от «нормального» значения, а также торсионными напряжениями ($E_{тор}$) и ван-дер-ваальсовым взаимод. несвязанных атомов ($E_{вдв}$). Сумму этих членов называют стерич. энергией. Она различна для разных конформаций молекулы.

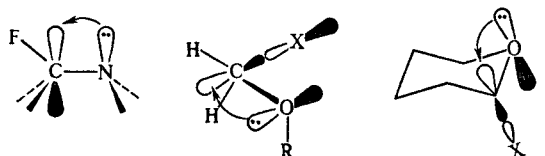
$$E = E_{св} + E_{угл} + E_{тор} + E_{вдв}. \qquad (5)$$

При необходимости учитывают также электростатич. взаимод. (диполь-дипольное) полярных групп ($E_{элст}$). Поиск стабильных конформаций сводится к минимизации значения энергии как ф-ции координат атомов. Расчетные методы, основанные на этом подходе, напр. метод *молекулярной механики*, позволяют вычислить геом., спектральные и термодинамич. характеристики молекул и часто дают хорошее согласие с экспериментом.

В иек-рых случаях относит. стабильность конформеров соединений, имеющих поляриые связи и неподеленные электронные пары, нельзя объяснить только на основе указанных взаимодействий. Отклонения от ожидаемых св-в (конформац. эффекты) можно учесть как дополнит. член ($E_{эфф}$) к аддитивной схеме (5). Эффекты обусловлены специфич. вза-

имод. атомов и групп. Поэтому конформац. эффекты обычно связывают с определенными структурными фрагментами, часто они имеют спец. названия: аномерный (см. выше); обобщенный аномерный – предпочтительность *гош*-конформации относительно связи углерод – гетероатом в системах R—X—C—Y, напр. в соед. III; α-галогенкетонный – относит. дестабилизация экваториального конформера α-галогенциклогексанонов; *гош*-эффект – стабилизация конформеров с макс. числом *гош*-взаимодействий между несвязывающими электронными парами или полярными связями (в случае наиб. электроотрицат. заместителей при связи C—C, см. ниже); эффект «хоккейных клюшек» – отталкивание вицинальных заместителей за счет орбитальных взаимод. (см. ниже) и др. В совр. методах мол. механики параметризация потенциалов осуществляется таким образом, что мн. конформац. эффекты оказываются включенными в один или неск. членов ф-лы 5, чаще в $E_{тор}$.

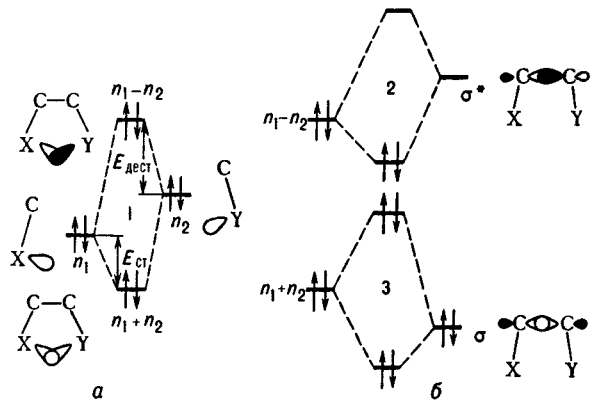
Решение конформац. проблем в квантовой химии сводится к следующему. Для определенного набора ядер и электронов (т. е. для частицы, молекулы) решается квантовомех. задача и находится энергия как ф-ция геометрии ядерного остова. На пов-сти потенц. энергии находят минимумы и седловины, т. е. определяют устойчивые конформации и величины барьеров. Относительно простые молекулы м. б. рассчитаны неэмпирич. методами, для более сложных систем прибегают к полуэмпирич. методам. Разложение полной или потенц. энергии на составляющие позволяет провести анализ влияния и вклада отдельных компонентов в величины барьеров, относит. стабильность конформеров и т. д. Этот подход особенно полезен, когда составляющим можно приписать к.-л. физ. смысл. Напр., ф-ция потенц. энергии при вращении вокруг связи м. б. разложена в ряд Фурье с потенц. ф-циями разл. порядка V_n. Потенциал третьего порядка отвечает торсионному потенциалу (ур-ние 4), потенциал первого порядка приписывается стерич. и диполь-дипольному взаимод. заместителей, а потенциал второго порядка – гиперконъюгации типа показанной в ф-лах XXIII, XXIV. Модельные расчеты конформеров соед. CH_3OCH_2X (X = Hal, OR, SR и др.) показывают, что обобщенный аномерный эффект м. б. интерпретирован на основе рассмотрения диполь-дипольных и гиперконъюгационных (XXIV, XXV) взаимод., баланс к-рых зависит от природы заместителя X.



XXIII XXIV XXV

Большое распространение получил компромиссный полулокализованный подход, основой к-рого является метод возмущений (см. *Возмущений теория*). Молекулу рассматривают как классич. систему с локализованными связями и применяют ур-ние 5. Однако для отдельных групп или фрагментов учитывают орбитальные взаимод. (квантовомех. конформац. эффект), энергия к-рых рассматривается как дополнит. член в ур-нии 5. Напр., при перекрывании двух заполненных орбиталей неподеленных электронных пар n_1 и n_2 (рис., *а*) образуются связывающая $(n_1 + n_2)$ и разрыхляющая $(n_1 - n_2)$ комбинации 1 с суммарным заселением четырьмя электронами. С учетом интегралов перекрывания верх. уровень более дестабилизирован, чем нижний стабилизирован ($|E_{дест}| > |E_{ст}|$). Это взаимод. «через пространство» объясняет дополнит. дестабилизацию *гош*-конформеров этановых фрагментов, замещенных в положениях 1 и 2 объемистыми атомами низших периодов: Br, S, Se и т. п. (эффект «хоккейных клюшек»).

Взаимод. двух орбиталей с суммарным заселением двумя электронами, напр., $(n_1 - n_2)$ с σ* (2, иа рис., *б*), должно приводить к стабилизации. На этой основе можно объяснить стабилизацию *гош*- или заслоиенных форм структурного фрагмента X—C—C—Y (эффект «через связь»). Взаимод. комбинир. орбиталей $(n_1 + n_2)$ и $(n_1 - n_2)$, образованных за счет взаимод. «через пространство», с орбиталями



а *б*

Орбитальные взаимодействия во фрагменте X—C—C—Y: *а* – «через пространство» (эффект «хоккейных клюшек»); *б* – «через связь» (*гош*-эффект).

связи C—C (σ и σ*) может привести к стабилизации системы, если стабилизирующие взаимод. 2 достаточно велики, чтобы перекрыть как эффект «хоккейных клюшек» 1, так и аналогичные дестабилизирующие взаимод. 3. Такой эффект (*гош*-эффект) должен проявляться для сильно электроотрицат. атомов X и Y (F, O), что связано с понижением энергии разрыхляющих орбиталей. Полулокализованный подход позволяет дать объяснение и аномерному эффекту: перекрывание подходящим образом ориентированных заполненной *n*-орбитали атома кислорода и разрыхляющей орбитали σ^*_{C-X} стабилизирует аксиальную конформацию 2-замещенных тетрагидропиранов (XXV) и аналогичных гетероциклов (XVI).

Влияние внешних факторов на конформационное равновесие. Относит. стабильность конформеров зачастую в большей степени зависит от внеш. факторов (агрегатное состояние, природа р-рителя, давление), чем от внутримол. взаимодействий. В твердой фазе благодаря силам кристаллич. упаковки, как правило, полностью доминирует один из возможных конформеров (напр., экваториальный у монозамещенных циклогексанов). В жидкой и газовой фазах обычно наблюдается равновесие между конформерами, причем не всегда преобладает тот, к-рый существовал в твердой фазе.

Конформеры имеют разные геом. и полярные характеристики и поэтому по-разному взаимод. с р-рителем. Различие в энергиях сольватации заметно сказывается на параметрах конформац. равновесия, смена р-рителя может даже привести к изменению относит. стабильности конформеров. Напр., в р-ре пентана преобладает диаксиальный конформер *транс*-1,2-дихлорциклогексана, тогда как в полярном р-рителе – ацетоне – преобладает диэкваториальный конформер. Обычно более полярный р-ритель (имеющий более высокую диэлектрич. проницаемость) стабилизирует более полярный конформер. Однако понятие полярности молекулы включает не только дипольный момент, но и моменты высших порядков (квадруполь, октуполь и т. д.). Дипольный и квадрупольный вклады могут взаимно компенсироваться, в результате чего, несмотря на большое различие дипольных моментов конформеров, зависимость конформац. равновесия от полярности р-рителя может оказаться незначительной, напр. для *цис*-1,3-дихлорциклогексана. В нек-рых р-рителях сольватация не соответствует их диэлектрич. проницаемости (специфич. сольватация), напр. ароматич. р-рители («бензольный эффект»), вода, к-ты, спирты и др. Существуют методы расчета энергии сольватации молекул, в к-рых она представлена в виде суммы энергий электростатич. и

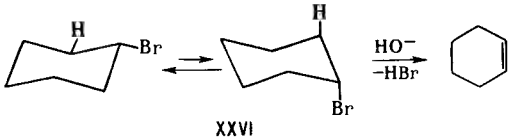
дисперсионного взаимод. с р-рителем, и энергии образования полости в р-рителе для помещения молекулы в-ва. Энергия сольватации полярных молекул определяется гл. обр. электростатич. вкладом. Расчет влияния р-рителя на конформац. переходы возможен также с помощью методов мол. динамики, статистич. мол. механики и квантовой механики. Своб. энергии конформац. равновесий линейно коррелируют с эмпирич. параметрами полярности р-рителей, а также (для неспецифически сольватирующих р-рителей) с величиной $[0,5-(\varepsilon-1)/(2\varepsilon+1)]^{1/2}$, где ε – диэлектрич. проницаемость. Это позволяет оценивать параметры равновесий для разл. р-рителей и для газовой фазы путем экстраполяции.

Поскольку конформеры молекулы имеют разл. эффективный объем, то наложение высокого внеш. давления смещает равновесие между ними в сторону более компактной формы: *гош*-конформеров для алканов, аксиальных конформеров для галоген-, *транс*-1,2- и *транс*-1,4-дигалогенциклогексанов.

Связь конформаций молекул с их физическими и химическими свойствами. Различие физ. св-в конформеров проявляется прежде всего в их спектральных параметрах, вследствие чего возможно изучение конформац. переходов спектральными методами. Кроме того, для этого применяют измерение дипольных моментов, констант Керра, рентгено- и электронографию. В условиях медленной интерконверсии (при достаточно низких т-рах) различие физ. св-в позволяет осуществить разделение конформеров.

Изучение хим. процессов в К. а. включает: 1) определение относит. термодинамич. стабильности изомеров при помощи конформац. критериев; 2) выявление реакционноспособных конформаций, в к-рых обеспечивается оптим. пространств. расположение фрагментов молекулы; 3) рассмотрение зависимости соотношения образующихся продуктов р-ции от положения конформац. равновесия реагентов.

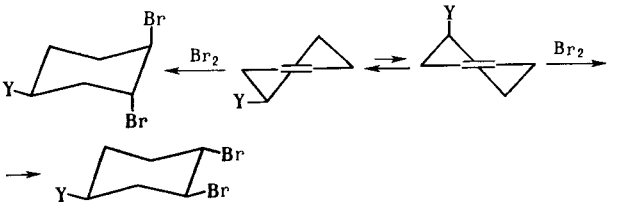
Первое направление иллюстрируется *мутаротацией* сахаров, контролируемой конформац. факторами. Другой, более частный пример – преобладание *транс*-4-*трет*-бутилциклогексанола в равновесии с его *цис*-изомером (соотв. 4:1). Реакц. способность конформеров определяется тем, насколько их структура удовлетворяет стерич. и стереоэлектронным требованиям р-ции (стерич. доступность реагирующих групп, *транс*-расположение элиминируемых групп в р-ции *E*2, наличие донорных неподеленных пар электронов антиперипланарных разрывающейся или образующейся связи C—O при гидролизе или получении ацеталей и ортоэфиров и т. д.). Напр., дегидробромирование бромциклогексана (XXVI) протекает как *транс*-элиминирование, к-рое может осуществляться только для аксиальной конформации, несмотря на то, что доля этой конформации в равновесии мала (см. также *Динамическая стереохимия*):



XXVI

Обобщение эксперим. данных позволило сформулировать многочисл. правила относительно реакц. способности конформеров и стереоизомеров вообще. Напр.: экваториальные заместители в производных циклогексана более доступны и вступают в р-ции с большей скоростью (гидролиз, этерификация и т. д.); при р-циях, в ходе к-рых удаляется заместитель, аксиальный изомер реагирует быстрее, т. к. при этом исчезают 1,3-*син*-аксиальные взаимод. (окисление спиртов, замещение, элиминирование и т. д.); объемистые восстановители вследствие стерич. затруднений атакуют карбонильную группу в циклогексанонах с экваториальной стороны с образованием аксиальных спиртов, а менее объемистые ($LiAlH_4$) – с аксиальной стороны, образуя экваториальные спирты; атака реагентом диастереотопных сторон молекулы приводит к образованию диастереомерных продуктов в неравных соотношениях благодаря различию в своб. энергиях соответствующих переходных состояний и образующихся продуктов (см. также *Асимметрический синтез*), и т. д. Особое значение имеет разл. реакц. способность конформеров в ферментативных процессах.

Если в р-ции участвуют два и более конформера, то они, как правило, дают разл. продукты, напр.:



В общем случае для конформационно подвижной системы, реагирующей по схеме

$$C \overset{k_3}{\leftarrow} A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B \overset{k_4}{\rightarrow} D$$

(A и B – разл. конформации одного и того же соед., C и D – конечные продукты р-ции, k_1 – k_4 – константы скорости р-ций), соотношение образовавшихся продуктов P (равное отношению конечных концентраций [D]/[C]) определяется из ур-ния 6.

$$P = K_p \frac{k_4(k_1 + k_2 + k_3)}{k_3(k_1 + k_2 + k_4)}, \qquad (6)$$

где K_p – константа равновесия р-ции $A \rightleftarrows B$. Обычно рассматриваются два крайних случая: 1) при конформац. контроле, когда k_3 и k_4 значительно превышают k_1 и k_2, соотношение продуктов определяется положением конформац. равновесия и $P = K_p$; 2) если k_1 и k_2 значительно превышают k_3 и k_4, то $P = K_p\,(k_4/k_3)$ (см. *Кёртина – Гаммета принцип*).

Конформационный анализ полимеров. К. а. полимеров базируется на тех же принципах и использует те же эксперим. и расчетные методы, что и К. а. низкомол. соединений. Однако значит. длина цепных макромолекул обусловливает и качественно новые св-ва (напр., гибкость), для описания к-рых требуются статистич. подходы и спец. эксперим. методы (см. *Макромолекула*). Изменение конформации макромолекулы происходит из-за ограничения вращения звеньев вокруг связей, в результате чего она обычно принимает наиб. вероятную форму статистич. клубка. Разл. внутри- и межмол. взаимод. могут приводить к упорядоченным конформациям (см. ниже), а также к предельно свернутой глобулярной конформации.

Исключительное значение имеет К. а. в биохимии и биофизике. Хим. и биол. св-ва биополимеров (белков, углеводов, нуклеиновых к-т и т. д.) в большой степени зависят от их конформац. св-в. Так, при сильном изменении нативной конформации белков (денатурации) они полностью теряют свою биол. активность. Конформац. изменения являются обязательной составной частью практически всех биохим. процессов. Напр., в ферментативных р-циях «опознавание» субстрата ферментом, характер взаимод. и структура образующихся продуктов определяются пространств. строением и возможностями взаимной подстройки (в т. ч. конформационной) участвующих молекул. Часто связывание фермента с субстратом вызывает в последнем такие конформац. изменения, к-рые и делают возможным его дальнейшее строго регио- и стереоспецифичное реагирование.

Ввиду больших размеров и сложности строения объектов конформац. св-ва биополимеров носят очень сложный характер. Так, разл. белки и полипептиды могут существовать в виде β-структур (параллельные мол. цепочки), α-спиралей, глобул и т. п., причем мн. макромолекулы

могут почти беспрепятственно переходить из одной конформации в другую. Относит. стабильность конформеров зависит от суммариой энергии гигантского числа внутри- и межмол. взаимод., имеющих разл. природу: ван-дерваальсовы, электростатич., гидрофобные взаимод., а также водородные связи, комплексообразование с ионами металлов и т. д. Для упрощения К. а. биополимеров структуру мн. мономерных звеньев можно рассматривать как жесткую (пептидные фрагменты в белках, пяти- и шестичленные кольца в углеводах). В этом случае становится возможным расчет конформац. св-в макромолекул.

Лит Конформационный анализ, пер с англ, М, 1969, Внутреннее вращение молекул, пер с англ, М 1977, Дашевский В Г, Конформационный анализ органических молекул, М, 1982, Конформационный анализ элементоорганических соединений, М, 1983, Ногради М, Стереохимия, пер с англ, М, 1984, Самошин В В Зефиров Н С, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева» 1984, т 29, в 5, с 41(521)–50(530), Кёрби Э, Аномерный эффект кислородсодержащих соединений, пер с англ, М, 1985, Киперт Д, Неорганическая стереохимия, пер с англ, М, 1985, Шевченко С М, Молекула в пространстве, Л., 1986, Потапов В М, Стереохимия, 2 изд., М, 1988, Methods in stereochemical analysis, v. 1–4, ed. by A P Marchand, Deerfield Beach, 1982–85, Deslongchamps P, Stereoelectronic effects in organic chemistry, Oxf., 1983, Seeman J I, «Chem Rev», 1983, v 83, № 2, 83–134

Н С Зефиров, В В Самошин

КОНЦЕНТРА́ЦИЯ (новолат. concentratio – сосредоточение), отношение числа частиц компонента системы (смеси, р-ра, сплава), его кол-ва (молярная К.) или массы (массовая К.) к объему системы. Единицы измерения – соотв. $м^{-3}$, моль/$м^3$ или кг/$м^3$; а также их дольные или кратные производные. Поверхностная К. – отношение числа частиц компонента, его кол-ва или массы на пов-сти системы к площади этой пов-сти; единицы измерения – соотв. $м^{-2}$, моль/$м^2$ или кг/$м^2$. Компонентами системы м. б. частицы одного вида (напр., атомы Н, молекулы O_2, ионы Na^+, электроны) или одного типа (атомы щелочных элементов, молекулы оксидов РЗЭ, атомы – доноры электронов в полупроводниковых материалах и т. п.) или условные частицы (напр., эквиваленты $KMnO_4$ при перманганатометрич. титровании в кислой среде; каждый такой эквивалент равен $^1/_5$ молекулы $KMnO_4$). Эквивалентом называют реальную или условную частицу в-ва *X*, к-рая в данной кислотно-основной р-ции эквивалентна одному иону H^+ или в данной окислит.-восстановит. р-ции одному электрону. В неоднородных системах различают средние (общие) и локальные К. компонентов.

Р-р с К., равной *X* моль/л, наз. *X*-молярным (*X*М, напр. 1М HCl, 0,4М KOH). Р-р, содержащий *X* моль/л эквивалентов, наз. *X*-нормальным (*X*н.), напр. 1н. H_2SO_4 содержит 0,5 моль/л H_2SO_4). При этом обязательно указывают конкретную р-цию, для к-рой рассчитан эквивалент.

До введения системы СИ массовую К. р-ра, выраженную в г $см^3$, называли титром р-ра, а титром р-ра по титруемому компоненту называли массу этого компонента, эквивалентную массе титранта, содержащегося в 1 $см^3$ р-ра. К. называли также любые формы выражения относит. содержания компонента, в частности моляльность – отношение числа молей растворенного компонента к массе р-рителя в кг; массовую, объемную или мольную долю компонента – соотв. отношение его массы, объема или числа молей к общей массе, общему объему или общему числу молей всех компонентов системы. Доли компонента обычно выражали в %, а массовую долю примесей – в частях на миллион (млн$^{-1}$).

Лит «Ж. аналит. химии», 1982, т 37, в 5, с 957–61

Б. Я Каплан

КОНЦЕНТРИ́РОВАНИЕ в аналитической химии, частный случай разделения компонентов исследуемой смеси, в результате к-рого повышается отношение концентрации (кол-ва) микрокомпонентов к концентрации (кол-ву) макрокомпонента. При этом можно или удалять матрицу, или выделять микрокомпоиент. Главное достоинство К. – снижение относительных, а иногда и абс. пределов обнаружения микрокомпонентов благодаря устранению или резкому уменьшению влияния матрицы на результаты определения. В ряде случаев удается повысить точность анализа, упростить градуировку К. полезно при анализе токсичных, радиоактивных и дорогостоящих в-в и материалов. Однако оно усложняет и удлиняет анализ, иногда ухудшает метрологич. параметры методик.

Различают абсолютное и относительное К. В первом случае микрокомпоненты переводят из большого объема в малый и их концентрация повышается, как, напр., при отгонке H_2O в ходе анализа прир. вод. Во втором случае увеличивается лишь соотношение между концентрациями микрокомпонентов и мешающих макрокомпоиентов (к к-рым не отиосят р-ритель).

При индивидуальном К. из образца выделяется один или последовательно неск. микрокомпонентов, а при групповом – неск. микрокомпонентов одновременно.

Количественно К. характеризуют степенью извлечения *R*, коэф. концентрирования *K* и коэф. разделения $S = 1/K$. Степень извлечения показывает, какая доля от абс. кол-ва микрокомпонента выделена в концентрат:

$$R = q_к/q_{пр} \text{ или } R(\text{в } \%) = q_к \cdot 100/q_{пр},$$

где $q_к$ и $q_{пр}$ – абс. кол-ва определяемого микрокомпонента соотв. в концентрате и пробе.

Коэф. концентрирования показывает, во сколько раз изменилось отношение абс. кол-в микрокомпонента и матрицы при К.:

$$K = \frac{q_к}{Q_к} : \frac{q_{пр}}{Q_{пр}} = \frac{q_к \cdot Q_{пр}}{q_{пр} \cdot Q_к},$$

где $Q_к$ и $Q_{пр}$ – абс. кол-ва матрицы соотв. в концентрате и пробе.

Для К. применяют разл. методы: экстракцию, жидкостную и газовую хроматографию; сорбцию (адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию); избират. растворение, осаждение и соосаждение; методы, основанные на разл. электрохим. поведении макро- и микрокомпонентов (гл. обр. электровыделение, электродиализ, электрофорез, электроосмос); отгонку, ректификацию и мол. дистилляцию, сублимацию, кристаллизацию (направленную кристаллизацию и зонную плавку); пробирную плавку; флотацию; фильтрование, диализ и др.

Часто различают комбинированные и гибридные методы. В комбинир. методах К. и определение – последоват. стадии анализа, и концентрат (или продукт разделения) иеобходимо переводить в форму, пригодную для определения. В гибридных методах К. (и разделение) и определение тесно и гармоиично связаны, как, напр., в газовой хроматографии, а концентрат (продукт разделения) анализируется без дополнит. обработки.

К широко применяют при определении микрокомпонентов в объектах окружающей среды, минер. сырье, металлах и сплавах, в-вах высокой чистоты. Наиб. распространение для анализа концентратов получили такие методы, как фотометрия, атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгенофлуоресцентный и нейтронно-активационный анализ, инверсионная вольтамперометрия. Орг. микрокомпоненты удобно определять газовой и жидкостной хроматографией, хромато-масс-спектрометрией. Для К. газообразующих микроэлементов широко применяют высокотемпературную экстракцию.

Лит Байерман К., Определение следовых количеств органических веществ, пер с англ, М, 1987, Кузьмин Н М, Золотов Ю А, Концентрирование следов элементов, М., 1988

Н М Кузьмин

КООРДИНА́ТА РЕА́КЦИИ, величина, характеризующая изменение многоатомной системы в процессе ее хим. превращ. из реагеитов в продукты р-ции. Определение К. р. тесно связано с топографией *поверхности потенциальной энергии* (ППЭ) $U(q_i)$, к-рая является ф-цией *N* внутр. координат системы q_i ($i = 1,2, ..., N$), определяющих взаимное расположение атомных ядер, т. е. конфигурацию системы. Реагентам и продуктам на ППЭ соответствуют миннмумы с конфигурациями (совокупностями координат)

$$q' = \{q'_1, q'_2, ..., q'_N\} \text{ и } q'' = \{q''_1, q''_2, ..., q''_N\},$$

активированному комплексу – седловая точка $q^{\neq} = \{q_1^{\neq},$

$q_2^{\neq}, \ldots, q_N^{\neq}\}$. Кривая, проходящая через эти три точки, наз. путем р-ции и определяется как путь скорейшего спуска из конфигурации $q^{\neq}$ в конфигурации q' и q'' (рис. 1). При таком

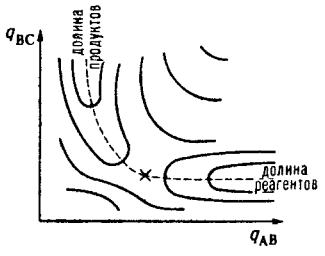


Рис 1 Поверхность потенциальной энергии хим р-ции A + BC → → AB + C Крестом обозначена седловая точка, пунктиром путь р-ции

определении путь р-ции часто называют путем минимальной энергии. Путь р-ции состоит из двух ветвей, одна из к-рых соответствует дну долины, ведущей из минимума, отвечающего реагентам, в точку перевала $q^{\neq}$, а другая – дну долины, ведущей из $q^{\neq}$ в минимум, отвечающий продуктам. К. р. определяется как длина дуги $s(q, q')$ на кривой пути р-ции, отсчитанная от начальной точки q' до любой точки q, лежащей на этой кривой. В точке перевала К. р. $s^{\neq} = s(q^{\neq}, q')$, а в минимуме, отвечающем продуктам, К. р. $s'' = s(q'', q')$. Для нек-рых целей удобно пользоваться безразмерной К. р. α: $0 \leqslant \alpha = s/s'' \leqslant 1$.

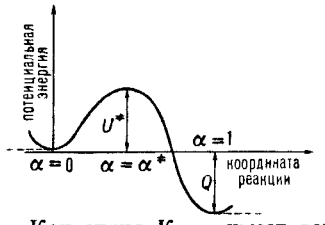


Рис. 2 Сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути р-ции Реагентам и продуктам соответствуют минимумы при $\alpha = 0$ и $\alpha = 1$ (два изомера в случае изомеризации) Если долине реагентов или продуктов соответствуют два мол фрагмента со свободным относит движением, минимумы вырождаются в горизонтальные асимптотич полупрямые (показаны пунктиром)

Концепция К. р. имеет важные приложения в качеств. теории *реакционной способности*. Сечение ППЭ вдоль пути р-ции изображено на рис. 2. Принимая простые модели энергетич. профиля $U(\alpha)$, можно вывести разл. корреляционные соотношения, связывающие высоту барьера $U^{\neq}$, тепловой эффект р-ции Q и положение $\alpha^{\neq}$ вершины барьера на К. р. (ур-ния Поляни – Семенова, Брёнстеда, Маркуса, постулат Хаммонда и др.). *Вудворда – Хофмана правила* обычно выводят из корреляц. диаграмм, характеризующих изменения энергетич. уровней хим. системы при ее переходе от исходного состояния реагентов к продуктам вдоль предполагаемого пути р-ции, сохраняющего определенные элементы симметрии системы.

Уточнение и развитие концепции К. р. связано с проблемами *динамики элементарного акта* хим. р-ции. Во-первых, описанный выше выбор кривой пути р-ции как пути кратчайшего спуска из седловой точки в долины реагентов и продуктов на ППЭ неоднозначен. Он зависит от выбора внутр. координат системы q_i. Однозначный (инвариантный) выбор модифицирует определение пути р-ции таким образом, что получаемая кривая в любой системе координат представляет собой одну и ту же последовательность геом. конфигураций $q = \{q_1, q_2, \ldots, q_N\}$ системы. К. р., определенная на инвариантном пути р-ции, наз. собственной К. р. Во-вторых, вводится понятие кривизны пути р-ции $K = d\gamma/ds$, где s – собственная К. р., $\gamma = \gamma(s)$ – угол между направлением касательной к инвариантной кривой пути р-ции и нек-рым заданным фиксир. направлением (напр., осью x, рис. 3*а*). Для описания динамич. эволюции системы удобно перейти от внутр. координат q_i к спец. криволинейным координатам – естеств. координатам. Одной из них является собственно К. р. s, а остальные, наз. поперечными координатами, отсчитываются вдоль нормалей к пути р-ции в каждой его точке. Поперечные координаты локально являются координатами нормальных колебаний (нормальными колебат. модами), для к-рых равновесные положения лежат на пути р-ции, а формы и частоты изменяются с изменением s. В естеств. координатах записывается гамильтониан системы (гамильтониан пути р-ции), позволяющий наглядно интерпретировать динамику элементарного акта процесса.

Динамич. взаимодействие между собственной К. р. и поперечными координатами в осн. определяется величиной K. В области поворота пути р-ции, где кривизна велика (рис. 3, *а*), происходит обмен энергией между поступательными (вдоль собственной К. р.) и колебательными движениями и создается неравновесная заселенность уровней поперечных колебат. степеней свободы. Если пренебречь кривизной пути р-ции и сопутствующими динамич. эффектами, то движение вдоль К. р. оказывается независимым от поперечных колебаний. Эта модель хим. процесса наз. адиабатической, она лежит в основе *активированного комплекса теории*.

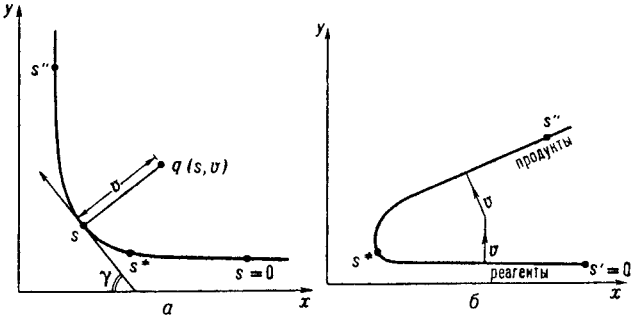


Рис. 3 Двухмерные схемы естественных координат р-ции *а* – при малой кривизне пути р-ций v поперечная колебат координата, ортогональная пути р-ции Точка q на плоскости xy (конфигурация системы) м б описана в координатах s, v Угол γ определяет направление касательной к пути р-ции в каждой его точке, *б* при большой кривизне пути р-ции Переход из долины реагентов в долину продуктов вдоль колебат координаты v показан стрелками

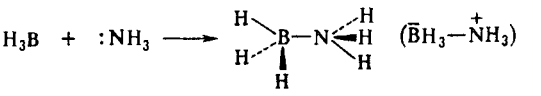
Концепция К. р. не может быть универсальной и применимой к любым хим. процессам. Так, в системах с очень большой кривизной пути р-ции описание динамики элементарного акта в естественных К. р. неудовлетворительно. Возникает возможность прямых переходов из долины реагентов в долину продуктов не вдоль собственной К. р., а вдоль поперечных координат (рис. 3,*б*), к-рые невозможно учесть в гамильтониане пути р-ции. Они имеют место, напр., при туннельных р-циях обмена легкого атома типа $R_1H + R_2 \rightarrow R_1 + R_2H$ (см. *Туннельный эффект* в химии).

Лит Базилевский М В, Рябой В М, Поверхности потенциальной энергии, в сб Проблемы квантовой химии, т 2, М, 1989

М В Базилевский.

КООРДИНАЦИО́ННАЯ СВЯЗЬ, хим. связь в комплексных соединениях, в к-рых один или неск. атомов образуют большее число связей, чем допускает высшая формальная валентность этих атомов. Различают двухцентровые (донорно-акцепторные) и многоцентровые К. с. К первым относят связи, образование к-рых (формирование заполненной двумя электронами связывающей двухцентровой мол. орбитали) можно описать как передачу электронной пары, локализованной на одном из атомных центров лиганда (донора), на своб. орбиталь атома-комплексообразователя (акцептора). Такие К. с. способны образовывать атомы как непереходных, так и переходных элементов, но более характерны они для последних, т. к. их вакантные *d*- и *f*-орбитали имеют низко расположенные энергетич. уровни, что облегчает акцептирование электронных пар с валентных орбиталей лиганда.

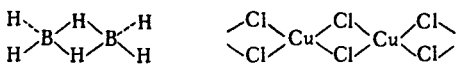
Примеры двухцентровых К. с. – связи B—N в боразане (ф-ла I), связи Fe—C, Ti—O, Co—N в комплексных ионах



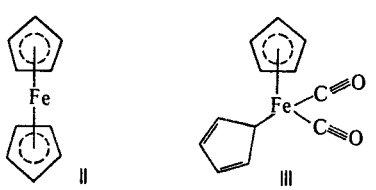
I

$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Природа таких связей не отличается от природы обычной полярной ковалентной связи (см. *Химическая связь*). Различны лишь способы их образования. В случае К. с. электронная пара связи поставляется одним из взаимодействующих центров (лигандом). Ковалентная связь формируется валентными электронами обоих взаимодействующих центров. Однотипность этих видов хим. связи наглядно проявляется, напр., в том, что образование новой связи N—H в ионе аммония NH_4^+ при протонировании аммиака можно рассматривать как возникновение К. с. К координационным должны быть причислены и т. наз. семиполярные связи типа $R_3\overset{+}{P}—\bar{C}H_2$, $R_3\overset{+}{N}—O^-$, образование к-рых обычно описывают как предварит. перенос одного электрона от донора к акцептору с послед. спариванием неподеленных электронов и формированием общей связывающей орбитали. Частный случай К. с. – *водородная связь*.

В случае многоцентровой К. с. результирующая мол. орбиталь делокализована. Примеры многоцентровых К. с. – трехцентровые мостиковые связи B—H—B в боранах, M—Cl—M в кристаллах и ассоциатах галогенидов металлов:



Особенно важное значение имеют многоцентровые К. с., образуемые лигандами с сопряженными системами π-связей. Координационные соед. с К. с. данного типа относят к π-комплексам. Отличит. особенность этих соед.: связь атома-комплексообразователя с лигандом осуществляется не с одним, а сразу с неск. атомными центрами. Примеры π-комплексов – ферроцен (ф-ла II), η^1, η^5-*бис*-(циклопентадиенил)железодикарбонил (III).



II III

При образовании К. с. с лигандами, имеющими энергетически низко расположенные вакантные π-орбитали (CO, CN^-, нек-рые циклы с сопряженными связями), важную роль играют дополнит. донорно-акцепторные связи π-типа (см. *Кратные связи*), в к-рых π-орбитали лиганда заселяются электронной парой с π-орбитали центр. атома -т. наз. дативные связи. Такие связи Fe—C≡O реализуются в комплексе ф-лы III.

Образование К. с. при координации сопряженных соед. на атоме металла ведет к значит. поляризации связей лиганда и их активации по отношению к нуклеоф. агентам. Этим определяется существо металлокомплексного катализа, позволяющего резко повысить реакц. способность мало реакционноспособных олефинов, связей C—H и др. Во многих орг. р-циях промежут. образование соединений с К. с., напр. π-комплекса (IV) при электроф. присоединении, также является важной стадией механизма р-ции:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2\overset{Br^+}{\underset{IV}{=}}CH_2 + Br^- \rightarrow BrCH_2CH_2Br$$

Многообразие типов К. с. обусловливает разнообразие структурных типов молекул координационных соед., а также кристаллич. структур твердых тел. Лучший способ описания К. с. и строения координационных соед. – метод мол. орбиталей. Однако полные расчеты таких соед. сопряжены нередко с большими вычислит. трудностями. Поэтому для объяснения и предсказания св-в координационных соед. во многих случаях целесообразно использовать методы, основанные на более простых физ. моделях. К последним относятся теории кристаллич. поля и поля лигандов.

Лит.: Минкин В. И., Симкин Б. Я., Миняев Р. М., Теория строения молекул, М., 1979; Берсукер И. Б., Электронное строение и свойства координационных соединений, 3 изд., Л., 1986.
В. И. Минкин.

КООРДИНАЦИО́ННОЕ ЧИСЛО́. 1. К. ч. центрального атома в комплексном соединении – число электронодонорных центров лигандов (атомов или π-связей), непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Для комплексных соед. с монодентатными лигандами К. ч. равно числу лигандов, в случае полидентатных лигандов – числу таких лигандов, умноженному на дентатность (см. *Лиганды*).

Наиб. распространенные К. ч. – 4 и 6, но известно много комплексов, центр. атом к-рых имеет К. ч. 2, 3, 5, 7, 8 и более. К. ч. для большинства комплексообразователей – величина переменная и зависит от природы лиганда (его донорной способности, взаимного расположения донорных центров и др.), а также от электронной конфигурации, степени окисления, «мягко-жестких» св-в (см. *«Жестких» и «мягких» кислот и оснований принцип*) комплексообразователя, к-рые определяют преимущественную координацию определенных донорных центров гетероатомных полидентатных лигандов. С К. ч. связаны полиэдрич. формы комплексных молекул. К. ч. 4 и плоско-квадратная конфигурация наиб. характерны для двухвалентных Ni, Pt, Pd, а также Rh(I), Ir(I) и Au(III), тетраэдрич. конфигурация – для Cu(I), Au(I), Be(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), B(III), Co(II), Ni(0) и др. К. ч. 6 реализуется в комплексах Cr(III), Co(III), Pd(IV), Pt(IV) и др. *d*-элементов (октаэдрич. конфигурация). К. ч. 2 и линейная конфигурация наблюдается преим. в комплексных ионах одновалентных Cu, Ag и Au, напр. $Cu(CN)_2^-$, $Ag(NH_3)_2^+$ (в р-рах такие комплексы обычно сольватированы, в результате К. ч. становится больше 2). К. ч. 3 характерно для тех же комплексообразователей, напр. $[Ag(PR_3)_3]^+$ (треугольная конфигурация). К. ч. 5 реализуется в комплексных соед. ряда двухвалентных *d*-элементов (тетрагональная-пирамидальная или тригонально-бипирамидальная конфигурация), напр. $Fe(CO)_5$ и $[Ni(ДМГ)_2Br]$, где ДМГ – диметилглиоксимат-анион. К. ч. 7–10 характерны для лантаноидов и ряда др. элементов в степени окисления IV (Zn, Hf, Th), V (Ta, Nb) и VI (U, Mo).

К. ч. может быть строго определено на основании данных рентгеноструктурного анализа или спектрального исследования комплексов; при этом м. б. учтены число действительно координир. донорных центров лигандов и возможное повышение К. ч. за счет межмолекулярных взаимод. в кристаллич. фазе или р-ре, что не отражается хим. ф-лой комплексного соединения.

2. К. ч. в кристаллохимии – число ближайших к данному атому соседних атомов в кристаллич. решетке (в случае атомной кристаллич. структуры) или молекул (в мол. кристаллах). В структуре Ge и Si К. ч. равно 4, в структурах типа NaCl К. ч. равно 6. Если центры соседних атомов (или молекул) по отношению к выбранному центр. атому соединить прямыми линиями, то получится плоская фигура или *координационный полиэдр*, число вершин в к-ром равно К. ч.

Лит.: Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, 4 изд., Л., 1971; Дей К., Селбин Д., Теоретическая неорганическая химия, пер. с англ., М., 1976; Киперт Д., Неорганическая стереохимия, пер. с англ., М., 1985; Кукушкин Ю. Н., Химия координационных соединений, М., 1985.
А. Д. Гарновский.

КООРДИНАЦИО́ННО-ИО́ННАЯ ПОЛИМЕРИЗА́ЦИЯ, ионная полимеризация, при к-рой встраиванию очередной молекулы мономера в полимерную цепь предшествует ее координация с компонентами растущего конца цепи (активного центра). Наиб. типична для процессов, развивающихся под действием катализаторов, содержащих переходные металлы, хотя особенности К.-и. п. присущи и др. процессам анионной (напр., полимеризация диенов на литийалкилах) и катионной полимеризации (напр., получение оптически активного полипропиленоксида на металлоорг. катализаторах).

По координационно-ионному механизму способно полимеризоваться большинство известных ненасыщенных (напр., этилен и др. α-олефины, ацетилен, дисны, циклич. олефины) и гетероциклич. (оксиды олефинов и др.) мономеров. Для нек-рых из них (напр., для пропилена и высших α-олефинов, циклич. олефинов) это единств. способ образования высокомол. полимеров. Более распространена координационно-ионная гомополимеризация, менее – совместная полимеризация двух и более мономеров, причем обычно одного хим. класса (этилен с пропиленом или др. олефинами, бутадиен с изопреном и т. п.). Сополимеризация мономеров разных классов (напр., диенов с α-олефинами) протекает в специфич. условиях и приводит к образованию сополимеров с правильным чередованием мономерных звеньев разного типа, т. наз. альтернантных сополимеров (таковы, напр., сополимеры бутадиена с пропиленом или акрилонитрилом).

Для возбуждения К.-и. п. применяют разнообразные по составу одно- или многокомпонентные катализаторы, к-рые должны обязательно содержать по крайней мере одно соединение к.-л. металла. Наиб. широко распространены катализаторы Циглера – Натты (смеси солей переходных металлов IV–VIII гр. или РЗЭ с орг. соединениями непереходных металлов I–III гр., чаще всего алюминийалкилами или алюминийалкилгалогенидами); металлоорг. соединения (напр., аллильные, бензильные и др. индивидуальные орг. производные переходных металлов, а также литийалкилы); оксиды металлов, напр. термоактивированные оксиды Cr и Mo на неорг. носителях (подробнее см. *Катализаторы полимеризации*). Как правило, для каждого класса мономеров используют определенный тип катализаторов, напр. для этилена и др. олефинов – катализаторы Циглера – Натты на основе Ti или V либо хромоксидные; для диенов – на основе Ti, Ni или Co, LiAlk, а также катализаторы на основе РЗЭ; для полимеризации циклич. олефинов с раскрытием цикла – соед. W или Mo.

Обычно К.-и. п. проводят в углеводородных средах (в углеводородных р-рителях или в массе мономера); полярные орг. р-рители применяют в осн. при полимеризации полярных мономеров. В связи с гидролитич. нестабильностью большинства катализаторов К.-и. п. в водных средах проводят крайне редко (за исключением эмульсионной полимеризации диенов в присут. соединений металлов VIII гр.).

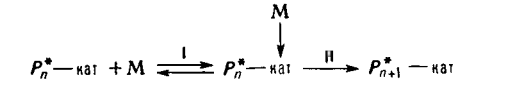
Для К.-и. п. характерна высокая стереоспецифичность, т. е. способность к образованию полимеров с регулярным пространств. строением макромолекул – стереорегулярных полимеров, в синтезе к-рых этому процессу принадлежит ведущая роль.

С точки зрения механизма элементарных актов, теория К.-и. п. – это теория *металлокомплексного катализа* в синтезе полимеров (см. также *Гомогенный катализ*).

Термин «К.-и. п.» является обобщающим понятием, охватывающим ряд процессов, существенно различающихся между собой: по хим. и фазовому составу катализаторов (гомогенные, коллоидно-дисперсные, гетерогенные системы); по общей кинетич. схеме; по природе активных центров (соединения с «простой» σ-связью металл – углерод при полимеризации олефинов, аллильные производные металлов в случае диенов, карбеновые комплексы при полимеризации циклич. олефинов с раскрытием цикла, алкоксиды металлов при полимеризации циклич. оксидов и т. д.). Тем не менее, все эти процессы объединяются наличием принципиального сходства в существенно важных особенностях строения активных центров и механизма элементарных актов, в первую очередь актов роста полимерной цепи.

Общим для всех случаев является появление реакционноспособной связи металл – углерод (при полимеризации кислородсодержащих гетероциклов – появление связи металл – кислород), к-рая либо присутствует в катализаторе (литийалкилы и др. индивидуальные металлоорг. соед.), либо образуется при взаимод. его компонентов между собой (напр., кат. Циглера – Натты) или с мономером (напр., металлооксидные кат.). Т. обр., все процессы К.-и. п. включают стадию образования металлоорг. соединения – активного центра, к к-рому затем последовательно присоединяются молекулы мономера. В случае катализаторов, содержащих соединения двух разл. металлов (напр., $TiCl_4$ + + AlR_3), определяющая роль в формировании активного центра принадлежит переходному металлу, хотя и второй металл также может входить в состав активного центра и оказывать влияние на акты роста цепи.

Стадия роста цепи во всех процессах К.-и. п. включает образование комплекса между присоединяющейся молекулой мономера и входящим в состав активного центра атомом металла (обычно переходного). Т. обр., в отличие от большинства др. процессов полимеризации ненасыщенных мономеров в жидкой фазе, в к-рых акт роста является обычно простой бимолекулярной р-цией, в К.-и. п. каждый элементарный акт роста цепи – двустадийная р-ция общего вида:



(P_n^* – растущая цепь, кат. – фрагмент катализатора, входящий в активный центр, M – присоединяющаяся молекула мономера). В зависимости от соотношения скоростей стадий I и II р-ция роста может иметь первый или нулевой порядок по мономеру (лимитирующая стадия соотв. I и II). В реальных системах известны примеры обоих случаев.

Прочность двойной связи в молекуле мономера, координированного на переходном металле, понижается; это способствует вовлечению в полимеризацию малоактивных мономеров. Так, этилен полимеризуется на кат. Циглера – Натты при комнатной т-ре и давлении ниже атмосферного, в то время как радикальная полимеризация его протекает при 200–300 °C и давлении 100–300 МПа. Предварит. координация создает условия для определенной ориентации присоединяющихся молекул мономера относительно полимерной цепи и тем самым обусловливает высокую регио- и стереоспецифичность актов роста. Напр., с чистотой до 98% м. б. получены полибутадиены, содержащие только *цис*-1,4-, *транс*-1,4- или 1,2-звенья, причем последний полимер м. б. полностью изотактич. или синдиотактическим (подробнее см. *Стереорегулярные полимеры*).

Р-ции ограничения роста цепи в К.-и. п. определяются природой активных центров. Наиб. типичен мономолекулярный распад их с выделением гидрида металла, к-рый в ряде случаев может дать начало новой полимерной цепи, а также передача цепи на мономер. Р-ции передачи цепи через р-ритель, полимер и т. п. редки, поэтому при К.-и. п. обычно образуются линейные полимеры.

Так, полиэтилен, полученный на лучших совр. катализаторах, содержит на 1000 атомов С ок. 0,5 группы CH_3 (на концах основной цепи и в виде боковых ответвлений), полученный радикальной полимеризацией – 15–20.

В пром-сти К.-и. п. осуществляют как крупнотоннажные непрерывные процессы. Полимеризацию чаще всего проводят в среде орг. р-рителя (см. *Полимеризация в растворе*), реже – методом *газофазной полимеризации*. В связи с высокой чувствительностью металлоорг. катализаторов к каталитич. ядам требуется высокая степень очистки мономеров и р-рителей от следов O_2, H_2O и др. В пром-сти К.-и. п. производят ок. $^1/_3$ общего кол-ва *полиэтилена* (полиэтилен высокой плотности и т. наз. линейный полиэтилен низкой плотности, т. е. сополимер этилена с небольшим кол-вом α-бутена), *полипропилен*, этилен-пропиленовые каучуки, высшие *полиолефины*, *цис*-1,4-полиизопрен и *цис*-1,4-полибутадиен (см. *Изопреновые каучуки синтетические*, *Бутадиеновые каучуки*). Суммарное мировое произ-во полимеров методами К.-и. п. измеряется многими млн. т.

Понятие «К.-и. п.» ввел в сер. 1950-х гг. Дж. Натта, к-рому принадлежит ведущая роль в развитии теории и, наряду с К. Циглером, пром. применения метода.

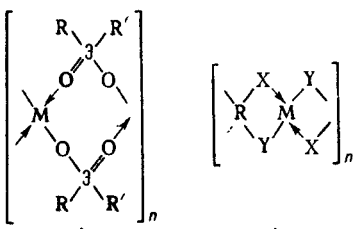
Лит. Кренцель Б. А., Координационно-ионная полимеризация, в кн.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 1093–100, Хенрици-Оливэ Г.,

Оливэ С., Координация и катализ, пер. с англ., М., 1980; Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И., Металлоорганический катализ в процессах полимеризации, 2 изд., М., 1985. *А. А. Арест-Якубович.*

КООРДИНАЦИО́ННЫЕ ПОЛИМЕ́РЫ (внутрикомплексные полимеры, хелатные полимеры, клешневидные полимеры), высокомол. соед., основная цепь к-рых построена из хелатных колец (см. *Координационные соединения, Хелаты*).

Чаще всего К. п. образуют катионы переходных металлов, хотя известны К. п. металлов почти всех групп (кроме пятой) периодич. системы. Небольшие размеры катионов переходных металлов в сочетании с большим эффективным зарядом, а также наличие в ряде случаев незаполненных *d*-орбиталей обеспечивают довольно прочную связь металла с донорными группами лиганда.

По строению осн. цепи различают К. п. с основными неорг. цепями (ф-лы I) и элементоорг. цепями (II).



I

II

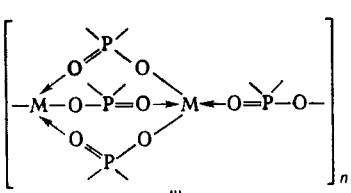
M – атом металла, Э – атом кислотообразующего элемента, напр. P, As или S; R и R′ – орг. остатки; X = O, S, NR″; Y = CO, NR″, NO, CS.

Св-ва К. п. значительно отличаются от св-в высокомол. соед., не содержащих в макромолекуле атома металла. Большинство К. п. имеет относительно невысокие мол. массы и поэтому для них характерны, напр., невысокая мех. прочность, неспособность к волокно- и пленкообразованию. Многие из них имеют характерную окраску (напр., полифосфинаты Co – голубого цвета, фталоцианины – синего или зеленого).

К. п. могут быть линейной, лестничной или сетчатой (трехмерной) структуры. Неплавкость и нерастворимость большинства К. п. ограничивают их исследование и широкое применение.

Из К. п. с основными неорг. цепями (полифосфинаты, политиофосфинаты, полиарсинаты металлов и др.) наиб. полно исследованы полифосфинаты металлов, т. к. нек-рые из них способны течь под нагрузкой и раств. в обычных орг. р-рителях. Ряд полифосфинатов металлов (ф-ла I; Э = P) обладает высокой тепло- и термостойкостью; термич. разложение начинается с отщепления орг. заместителей у атома P или дополнит. лигандов, связанных с атомом металла (осн. цепь не затрагивается). Для них наиб. характерна кристаллич. структура; в аморфное состояние м. б. переведены быстрым охлаждением их расплавов. Аморфные полидиалкилфосфинаты Zn и Co обладают высокой морозостойкостью. Полидифенилфосфинаты в зависимости от природы металла по т-рам 10%-ного уменьшения массы в инертной атмосфере (скорость подъема т-ры 5 °C/мин) образуют ряд: Mn (580 °C) > Zn (520 °C) > W (510 °C) > Fe (453 °C) > Mo (425 °C) > Cr (390 °C).

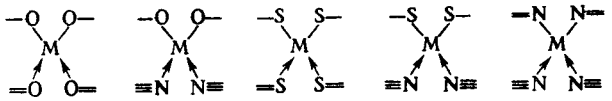
Нек-рые полифосфинаты типа MX_2 (M – двухвалентный металл, X – анион фосфиновой к-ты) имеют структуру III (напр., монокристаллы полидиалкилфосфинатов Zn).



III

Аморфные полифосфинаты двухвалентных металлов, имеющие достаточно гибкие полимерные цепи (благодаря возможности вращения вокруг связей P—O и O—M), проявляют эластич. св-ва.

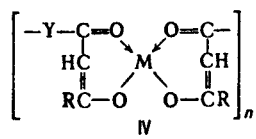
К. п. с осн. элементоорг. цепями могут иметь след. координационные узлы:



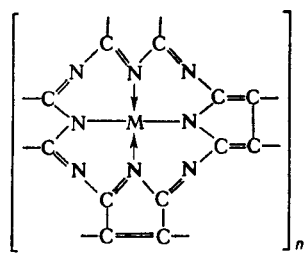
Большинство таких К. п. – неплавкие, труднорастворимые или нерастворимые продукты. К. п., в к-рых связь атома металла с лигандом осуществляется через атом кислорода, образуют дикетоны (напр., К. п. ф-лы IV), тетракетоны, диальдегиды, нафтазарин и др. соединения. Растворимы и плавки К. п. ряда тетракетонов с Be.

Большую группу К. п. с азотсодержащими хелатными циклами составляют полимеры фталоцианиновой структуры, из к-рых наиб. устойчивы комплексы переходных металлов (ф-ла V).

Осн. способ получения К. п. – поликоординация (поликонденсация, в к-рой рост полимерной цепи происходит за счет образования координац. связей), осуществляемая в р-ре, расплаве или на границе раздела фаз. Полифосфинаты металлов чаще всего получают поликоординацией диорганофосфиновых к-т с разл. металлсодержащими соед. (хлоридами, ацетатами, нитратами, ацетилацетонатами, металлоорг. производными). Для получения К. п. с элементоорг. осн. цепями в качестве лигандов используют орг. соед., к-рые способны образовывать внутрикомплексные (хелатные) связи с металлами.



IV



V

Полифосфинаты металлов синтезируют также окислит. декарбонилированием карбонилов металлов, пиролизом комплексных солей металлов с фосфиновыми к-тами, а К. п. с элементоорг. осн. цепями – поликонденсацией, полирекомбинацией, полимеризацией циклов и методом полимераналогичных превращений.

К. п. могут быть использованы как полупроводники и катализаторы (напр., полифталоцианины), для изготовления пленок, покрытий и термостойких изделий, устойчивых к действию р-рителей. К. п. гидроксизамещенных антрахинонов применяют как фотостабилизаторы, полифосфинаты Ti и Cr – как антистатики. Ряд К. п. – наполнители и модификаторы др. полимеров.

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 1100; Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров, под ред. В. В. Коршака, М., 1980. *О. В. Виноградова.*

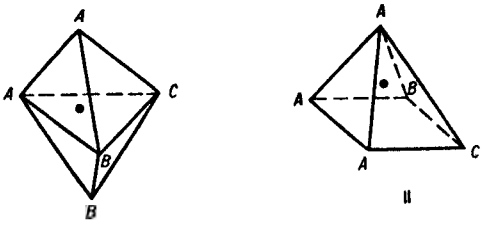
КООРДИНАЦИО́ННЫЕ ПОЛИЭ́ДРЫ, молекулярные многогранники, вершинами к-рых служат все атомы молекулы (лиганды), непосредственно связанные с произвольно выбранным центр. атомом, а также неподеленные электронные пары, если они имеются. Число вершин равно координац. числу центр. атома. Ребра К. п. – отрезки прямых, попарно соединяющих атомы его координац. сферы. Число топологически разл. полиэдров при заданном числе вершин определяется теорией многогранников. Все реальные К. п. выпуклые. Полиэдрич. молекулы без центр. атома (кластеры металлов, полиэдраны и др.) не относятся к К. п.

Наиб. распространены К. п. с низшими координац. числами. Числу 4 соответствует тетраэдр [типичен для соед. C, Si, Pt^0 и др.] и вырожденный случай тетраэдра – плоский квадрат [Pt^{2+} и др.], числу 5 – тригональная бипирамида (P, Rh, Fe) и тетрагональная пирамида (Mo, W), числу 6 – три фигуры: октаэдр [Co^{3+}, Pt^{4+} и др.] и реже тригональная призма, пентагональная призма. Более сложные фигуры,

напр. тетрагональная антипризма [$(CH_3)_8W$, координац. число 8], встречаются редко.

Перечисл. фигуры наивысшей симметрии среди топологически эквивалентных реализуются в том случае, если лиганды одинаковы или близки по структуре: в большинстве реальных молекул наблюдаются отклонения от правильных К. п. (при сохранении числа вершин, ребер и граней), напр. тригональная пирамида вместо тетраэдра, тетрагональная бипирамида вместо октаэдра. Высокие координац. числа, вплоть до 12, характерны для РЗЭ. Полиэдры, имеющие координац. числа 5 и выше, относятся к стереохимически нежестким молекулам, т. к. склонны к быстрой внутримол. изомеризации без разрыва связей (см. *Политопные перегруппировки*).

Все распространенные К. п. при наличии одинаковых лигандов ахиральны. Хиральность возникает при введении неск. видов лигандов и расположении их в К. п. определенным образом. Плоский квадрат всегда ахирален, т. к. имеет плоскость симметрии; тетраэдр хирален, только если все 4 лигаида различны. В тригональной бипирамиде (ф-ла I) и тетрагональной пирамиде (II) для достижения хиральности достаточно только трех видов лигандов, если они размещены, как показано ниже (жирной точкой обозначен центр. атом):

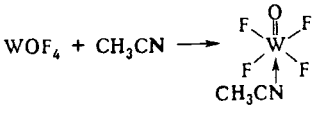


Представление о К. п. относится как к изолир. молекулам, так и к молекулам в-ва в любом агрегатном состоянии. В бесконечных кристаллич. структурах К. п. укладываются разл. образом в более сложные комбинации. Понятие К. п. применяется при анализе структур молекул, кристаллич. структур, спектроскопических и др. физ.-хим. св-в, а также реакц. способности.

Лит.: Гиллеспи Р., Геометрия молекул, пер. с англ., М., 1975; Соколов В. И., Введение в теоретическую стереохимию, М., 1979; Киперт Д., Неорганическая стереохимия, пер. с англ., М., 1985. *В. И. Соколов.*

КООРДИНАЦИО́ННЫЕ СОЕДИНЕ́НИЯ (комплексные соед.), содержат катионный, анионный или нейтральный комплекс, состоящий из центр. атома (или иона) и связанных с ним молекул или ионов – *лигандов*. Центр. атом (комплексообразователь) – обычно акцептор, а лиганды – доноры электронов, и при образовании комплекса между ними возникает донорно-акцепторная, или координационная, связь. Комплекс м. б. электронейтральным, или неэлектролитом, иметь положит. заряд (комплексный катион) или отрицательный (комплексный анион).

В случае образования К. с. с одноименными лигандами все связи в комплексе равноценны, если он находится в р-ре или газовой фазе, а в случае разнородных лигандов характер связи зависит от их св-в, напр. в комплексе $[W(CH_3CN)(O)F_4]$ реализуются донорно-акцепторная, ковалентные простые и кратная связи:



Число атомов лигандов, координированных центр. атомом, – *координационное число* (к. ч.) – обычно превышает его степень окисления.

Лиганды, связанные с центр. атомом, образуют внутр. координац. сферу комплексиого соединения. В р-ре комплекс сохраняет индивидуальность, хотя может иметь место и диссоциация:

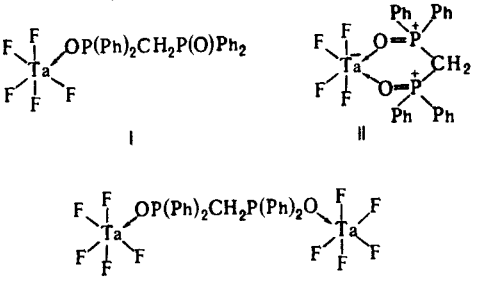
$$[P(CH_3CN)F_5] \rightleftarrows PF_5 + CH_3CN$$

$$[Cu(en)_3]^{2+} \rightleftarrows [Cu(en)_2]^{2+} + en$$

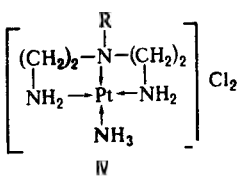
(en – этилендиамин).

Анионы или катионы (противоионы), входящие вместе с комплексом в состав К. с., образуют вторую (внешнюю) сферу.

В зависимости от числа донорных атомов лиганда, способных к координации, различают моно-, би- и ... полидентатные лиганды. Лиганды, координирующиеся через два или более донорных атомов к одному центр. атому, наз. хелатными, а координирующиеся к разл. центр. ионам, – мостиковыми. Комплексы, в к-рых лиганды связывают два или более центр. ионов, наз. би- или полиядерными (многоядерными, см. *Полиядерные соединения*). Полиядерные комплексы, имеющие хим. связи между центр. атомами, наз. *кластерами*. Одни и те же лиганды, напр. $Ph_2P(O)CH_2P(O)Ph_2$, в зависимости от условий могут выступать в роли монодентатных, хелатных и мостиковых (ф-лы I–III соотв.).



Одноатомные лиганды, напр. F^-, также могут выступать в качестве мостиковых: $[F_5Ta—F—TaF_5]^-$. К. с., содержащие циклич. комплексы металлов с полидентатными лигандами, в к-рых центр. атом входит в один или неск. циклов, наз. *хелатами* (напр., IV).

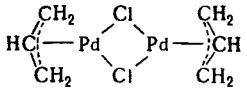


Номенклатура К. с. Назв. комплексного катиона записывают одним словом, начало к-рого составляет назв. отрицат. лигандов с прибавлением соединит. гласной «о», затем перечисляют нейтральные лиганды, именуемые как своб. молекулы, за исключением H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO карбонил, NO – нитрозил, CS – тиокарбонил, затем называют центр. атом с послед. римской цифрой, указывающей его степень окисления. Число лигандов, назв. к-рых являются простыми словами, напр. «хлоро», «бромо», «аква», «оксалато», обозначают префиксами «ди», «три», «тетра» и т. д. Если назв. лигандов более сложны, напр. этилендиамин, триалкилфосфин, перед ними ставят префиксы «*бис*», «*трис*», «*тетракис*» и т. д., напр. $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]NO_3$ нитрат хлоронитротетрамминкобальта (III).

Комплексные анионы называют согласно тем же правилам, но с добавлением суффикса «ат» к названию комплексообразователя, напр. $K[Pt(NH_3)Cl_3]$ – трихлороаммин платинат (III) калия. Нейтральные К. с. обозначают одним словом, образованным по тем же правилам, напр. $[Pt(PPh_3)_2Cl_2]$ – дихлоро-*бис*-(трифенилфосфин) платина (II).

Перед назв. мостиковых лигандов ставят префикс μ-, а перед ненасыщенными – префикс η- (см. *Гапто-*), причем, когда все атомы лиганда связаны с центр. атомом, цифро-

вой индекс у η не ставят, напр. μ-дихлоро-*бис*-(η-аллил)дипалладий(II) (ф-ла V).



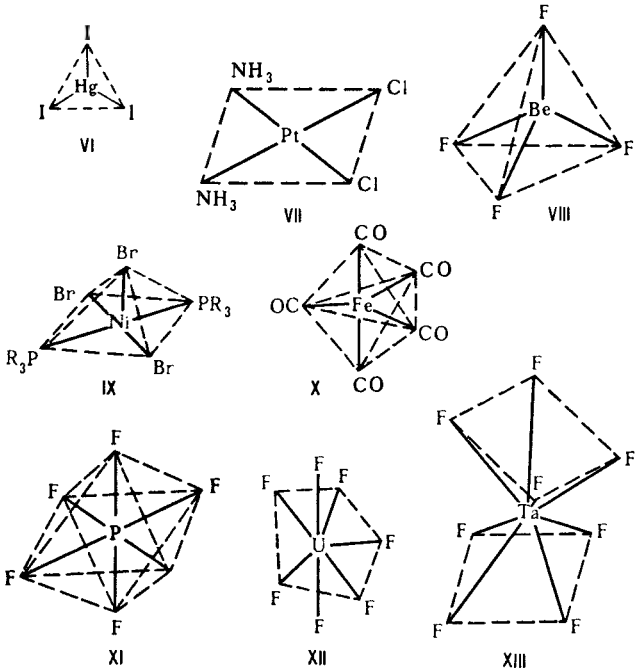
V

Формулы К. с. При написании ф-лы внутр. сферы К. с., содержащей один вид лигандов L, вначале записывают центр. атом M, а затем лиганды с указанием их числа *n*; всю внутр. сферу заключают в квадратные скобки. Внешнесферные катионы X (также с указанием их числа *m*) помещают слева от внутр. сферы, а внешнесферные анионы Y – справа: $X_m[ML_n]$, $[ML_n]Y_m$. Разные по типу заряда лиганды располагают в след. порядке: $[M(L^+)(L^0)(L^-)]$. При наличии неск. разных лигандов их отделяют друг от друга круглыми скобками, напр. запись (N_2) соответствует одному лиганду диазоту, а запись $(N)_2$ – двум лигандам.

Природа химической связи в К. с. В К. с. – хотя бы одна из связей – донорно-акцепторная, образуется в результате перекрывания заселенных электронами орбиталей лигандов с вакантными орбиталями центр. атома (см. *Координационная связь*). Если лиганд, как, напр., OH^-, OR^-, NR_2^-, SR^-, O^{2-}, S^{2-}, NR^{2-}, имеет дополнит. неподеленные пары электронов, а центр. атом – подходящие вакантные орбитали, то образуются простые дативные связи. Лиганды, у к-рых есть вакантные орбитали (как, напр., у PR_3, SR_2, AsR_3) с центр. атомами, имеющими *d*-электроны, могут образовывать обратные дативные связи π-типа. Оба эффекта приводят к упрочению координац. связи, увеличивая ее кратность.

Природу хим. связи в К. с. объясняют с помощью *валентных связей метода*, электростатич. теории и ее модификации – *кристаллического поля теории, молекулярных орбиталей методов*.

Строение К. с. В пространстве К. с. имеют форму многогранников – *координационных полиэдров*, в вершинах к-рых располагаются атомы лигандов, непосредственно связанные с центр. атомом, или неподеленные электронные пары последнего. Комплексы с к. ч. 2, напр. $[CuCl_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$, имеют линейное строение, для к. ч. 3 возможно строение плоского равностороннего треугольника, как, напр., $[HgI_3]^-$ (ф-ла VI) или $[Pd(PPh_3)_3]$, или тригональной пирамиды. В

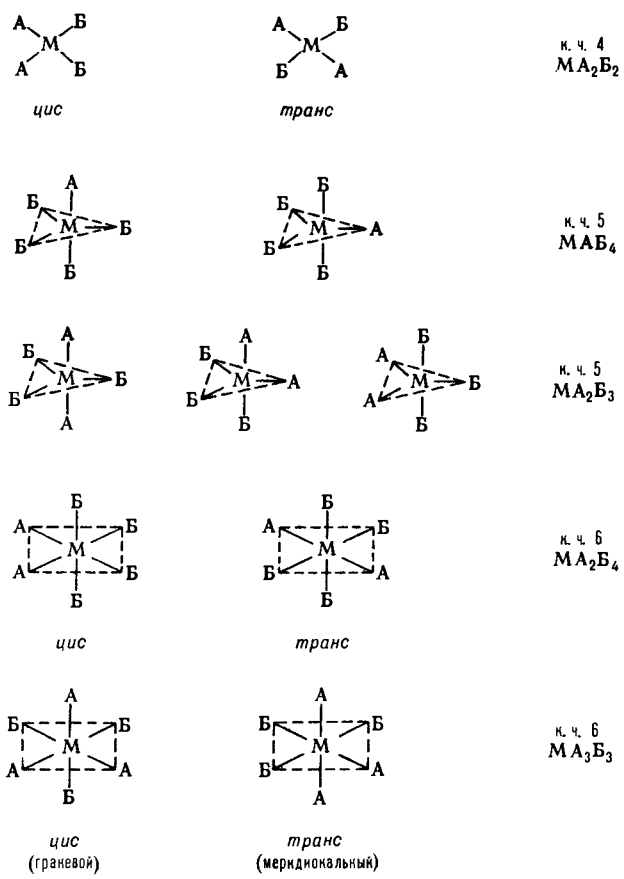


VI VII VIII IX X XI XII XIII

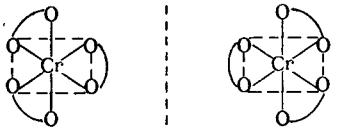
случае к. ч. 4 наиб. часто встречаются конфигурации плоского квадрата, напр. $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (VII), или тетраэдра, напр. $[BF_4]^-$, $[BeF_4]^{2-}$ (VIII). Для к. ч. 5 координац. полиэдры – квадратная пирамида, напр. $[Ni(PR_3)_2Br_3]$ (IX), или тригональная бипирамида, напр. $[Fe(CO)_5]$ (X). При к. ч. 6 координац. полиэдр обычно октаэдр, напр. $[PF_6]^-$ (XI), $[PtCl_6]^{2-}$, однако иногда встречается и конфигурация тригональной призмы. Для к. ч. 7 известны конфигурации пентагональной бипирамиды, напр. $[ZrF_7]^{3-}$, $[UF_7]^{3-}$ (XII), гранецентрир. тетрагональной призмы, напр. $[NbF_7]^{2-}$, или др. В случае к. ч. 8 координац. полиэдры – квадратная антипризма, напр. $[TaF_8]^{3-}$ (XIII), или додекаэдр, напр. $[Mo(CN)_8]^{4-}$. Для к. ч. 9 наблюдается конфигурация гранецентрир. тригональной призмы, к-рая наиб. широко известна для аквакомплексов лантаноидов, напр. $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$. В случае к. ч. 10 обиаружеиы конфигурации додекаэдра с раздвоенными вершинами для $[Nd(Me_2SO_4)_4(NO_3)_3]$ и двушапочной антипризмы для $\{[Th(H_2O)_2(HCOO)_4]\cdot H_2O\}$.

Для предсказания конфигурации координац. полиэдра м. б. использована теория отталкивания электронных пар валентной оболочкой, согласно к-рой конфигурация комплекса определяется миним. отталкиванием всех электронных пар валентной оболочки центр. атома (см. *Гиллеспи теория*).

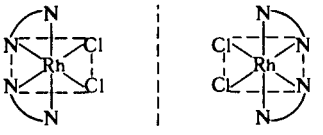
Изомерия К. с. Различают истинно изомерию комплексов, при к-рой состав внутр. сферы и строение координир. лигандов не меняется (геом., оптич., конформац., связевая), и изомерию с изменением состава координац. сферы или строения лигандов (ионизац., гидратная, координац., лигаидная, формальная). Геометрическая (пространственная) изомерия является следствием разл. расположения разнородных лигандов во внутр. сфере комплексов. Возможна в случае к. ч. 4 (только для плоских квадратных комплексов) и более высоких к. ч. Ниже приведены примеры геом. изомеров.



Оптическая изомерия. Простейший пример оптически активного комплекса – тетраэдрич. структура, в к-рой центр. атом окружен четырьмя разл. лигандами или двумя несимметричными бидентатными лигандами. В случае октаэдрич. конфигурации оптич. изомеры образуют комплексы типа $M(AA)_3$ с симметричными бидентатными лигандами, напр.:



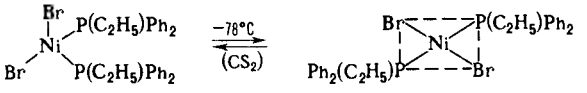
Для комплексов типа $M(AA)_2B_2$ оптич. изомеры дают только *цис*-формы, поскольку *транс*-форма имеет плоскость симметрии, напр.:



В случае октаэдрич. комплекса с 6 разнородными лигандами каждый из 15 возможных изомеров давал бы оптич. изомеры, напр.:

(Py – пиридин)

Конформационная изомерия – способность комплексов изменять форму координац. полиэдра, напр. переходить из плоской квадратной конфигурации в тетраэдрическую:



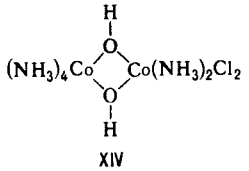
В случае связевой изомерии изменяется способ связывания монодентатно координир. лиганда, имеющего два или более неэквивалентных донорных центра, во внутр. сфере комплекса при сохранении строения лиганда. Напр., ион NCS^- может координироваться через атомы N или S, NO_2^- – через атомы N и O, $Ph_2P(O)CH_2C(O)NR_2$ – через группы P=O или C=O, $R_2N(CH_2)_nNR'_2$ – через один из неэквивалентных атомов N и т. д.

Лигандная изомерия обусловлена существованием комплексов с изомерными формами лиганда.

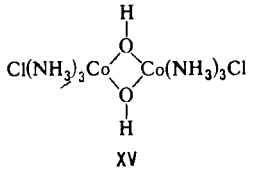
Координационная изомерия заключается в полном или частичном изменении состава комплексных аниона или катиона при сохранении состава К. с., напр.:

$$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \text{ и } [Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3]$$

В случае би- или полиядерных комплексов выделяют координац. изомерию положения изменение состава координац. сфер отдельных центр. ионов при сохранении состава комплекса, напр. соед. XIV и XV.



XIV



XV

Ионизационная изомерия – способность К. с. одного состава давать в р-ре разл. ионы. Примеры ионизац. изомеров: $[Pt(NH_3)_3Br]NO_2$ и $[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Br$. Частный случай ионизац. изомерии – сольватная (гидратная) изомерия. Примеры гидратных изомеров $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$.

Формальные изомеры – К. с. одинакового состава и мол. веса, но отличающиеся по составу лигандов, напр.: $[Pt(NH_3)(NH_2C_2H_5)Cl_2]$ и $[Pt(NH_2CH_3)_2Cl_2]$.

Стабильность комплексов. Образование и диссоциация К. с. происходит ступенчато:

$$M + A \rightleftarrows MA \qquad K_1 = [MA]/[M][A]$$
$$MA + A \rightleftarrows MA_2 \qquad K_2 = [MA_2]/[MA][A]$$
$$\cdots \qquad \cdots$$
$$MA_{n-1} + A \rightleftarrows MA_n \qquad K_n = [MA_n]/[MA_{n-1}][A]$$

Константы $K_1, K_2, \ldots, K_n$ наз. ступенчатыми константами образования (устойчивости). Для обозначения полных констант образования используют символ β:

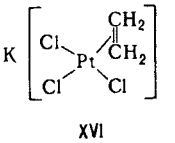
$$M + A \rightleftarrows MA \qquad \beta_1 = [MA]/[M][A]$$
$$M + 2A \rightleftarrows MA_2 \qquad \beta_2 = [MA_2]/[M][A]^2$$
$$\cdots \qquad \cdots$$
$$M + nA \rightleftarrows MA_n \qquad \beta_n = [MA_n]/[M][A]^n$$

При этом β_n является произведением ступенчатых констант: $\beta_n = K_1K_2 \cdot \ldots \cdot K_n$. Константы K_n и β_n – термодинамич. характеристики устойчивости комплекса в р-ре. Величины, обратные K_n или β_n, наз. константами диссоциации или нестойкости.

Различают термодинамич. стабильность К. с. – меру возможности образования комплекса или его превращения в др. соед. в равновесных условиях – и кинетическую, описывающую скорость р-ций комплексов, ведущих к достижению равновесия. Термодинамич. стабильность комплекса характеризуется терминами «устойчивый», «неустойчивый», кинетическая – терминами «лабильный» и «инертный». Если при комнатной т-ре р-ция комплекса протекает за время смешения реагентов (ок. 1 мин), комплекс относят к лабильным, если р-ция протекает с измеримой скоростью и половина времени жизни комплекса более двух мин, такие комплексы наз. инертными. Напр., константа скорости изотопного обмена молекул воды во внутр. координац. сфере для инертного комплекса $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ равна $3{,}3 \cdot 10^4$ с$^{-1}$, а для лабильного $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ с$^{-1}$.

Устойчивость комплексов определяется природой центр. атома и лиганда и стерич. факторами. В соответствии с теорией «жестких» и «мягких» к-т и оснований все центр. атомы м. б. условно разделены на два класса: жесткие к-ты Льюиса и мягкие к-ты Льюиса. Первые имеют малый атомный или ионный радиус и высокую положит. степень окисления, предпочтительно взаимод. с неполяризующимися жесткими основаниями, такими как F^-, OH^-, NR_2^-. К-ты второго класса имеют большой атомный или ионный радиус и низкую степень окисления, более эффективно взаимод. с легко поляризующимися мягкими лигандами, такими как SR_2, PR_3, I^-, олефины. К жестким к-там Льюиса относятся центр. ионы элементов в высших степенях окисления, с электронной конфигурацией d^0 или d^{10}. Мягкие к-ты Льюиса имеют электроны на *d*-орбиталях, способные к образованию π-связей в результате перекрывания с вакантными *d*-орбиталями мягких лигандов. Эти же центр. ионы образуют комплексы с олефинами типа соли Цейзе (ф-ла XVI).

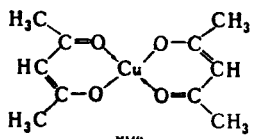
Поскольку р-ции комплексообразования подразумевают взаимод. к-т и оснований Льюиса, с увеличением основных св-в лигандов устойчивость комплексов повышается. Напр., в рядах доноров R_3PO более сильные по основности лиганды при введении в р-р полностью замещают более слабые во внутр. сфере



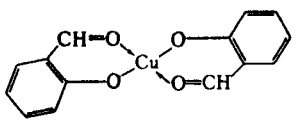
XVI

лабильных комплексов $[M(OPR_3)F_4]$, где M – Nb(V), Ta(V).

Комплексы хелатообразующих реагентов по сравнению с комплексами их монодентатных аналогов обладают повыш. устойчивостью (т. наз. хелатный эффект), напр. комплексы этилендиамина устойчивее, чем аммиака, причем устойчивость хелатного цикла зависит от числа атомов в нем. Для лигандов, сравнимых по основности, повышение двоесвязности в хелатном цикле приводит к повышению стабильности комплекса, напр. комплексы ацетилацетоната Cu (XVII) более стабильны, чем комплексы Cu с салициловым альдегидом (XVIII). Присоединение объемного заместителя к донорному атому или вблизи него, напр. замена атома H на алкильную группу, приводит под влиянием стерич. факторов к уменьшению стабильности комплекса, напротив, введение алкильных групп в др. положения, вследствие увеличения основности лигандов, повышает стабильность комплексов. Стерич. эффекты благоприятствуют образованию *транс*-изомеров.



XVII



XVIII

На стабильность комплексов оказывает влияние и природа донорного атома лигандов. В случае «жестких» центр. атомов уменьшение размера донорного атома лиганда и повышение его электронной плотности приводит к увеличению стабильности комплексов, что находится в соответствии с усилением координац. связи согласно электростатич. теории, напр. стабильность галогеидных или халькогенидных комплексов падает в рядах F > Cl > Br > I или O > S > Se ~ Te. В случае мягких центр. ионов наблюдается обратная тенденция: F < Cl < Br < I.

Наиб. устойчивы комплексы, образуемые при координировании мягким центр. атомом лигандов с мягкими донорными центрами (атомами) и жестким центр. атомом лигандов с жесткими доиориыми центрами. О влиянии лигандов друг иа друга (*цис*-влияние, *транс*-влнянне) см. *Лигандов взаимное влияние*.

Реакции К. с. I. В р-циях замещения более осиовный лиганд замещает меиее основный или одноименный, координиированный центр. атомом. Эти р-ции относятся к *нуклеофильным реакциям*. При диссоциативном S_N1 механизме замещение протекает через медлеиную стадию диссоциации исходного комплекса с уменьшением к. ч. и послед. быстрой координацией входящей группы, иапр.:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{\text{медленно}} [Co(NH_3)_5]^{3+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_5]^{3+} + H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$$

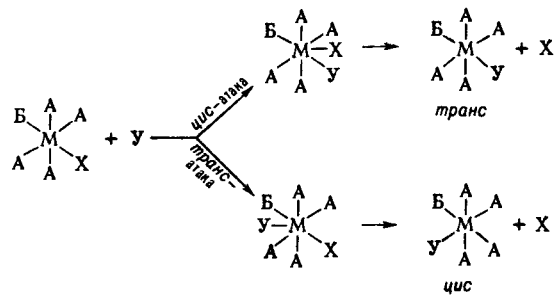
В случае октаэдрич. комплексов диссоциативный механизм S_N1 предполагает образование пентакоординац. интермедиата (промежут. соед.) тетрагонально-пирамидального или тригоиально-бипирамидального строения.

В случае ассоциативного S_N2 механизма замещеиие протекает через медлениую стадию образоваиия интермедиата с увеличением к. ч. центр. иона, как, напр.:

$$[Ta(OPR_3)F_5] + \overset{*}{O}PR_3 \xrightarrow{\text{медленно}} [Ta(OPR_3)(\overset{*}{O}PR_3)F_5] \xrightarrow{\text{быстро}}$$

$$\rightarrow [Ta(\overset{*}{O}PR_3)F_5] + OPR_3$$

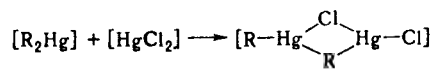
Для октаэдрич. комплексов полагают, что замещение по S_N2 механизму может проходить с образованием гептакоординац. интермедиата в результате приближения входящей группы к положению, соседнему с положением уходящего лиганда (*цис*-атака), или к положению, противоположиому положению уходящего лиганда (*транс*-атака):



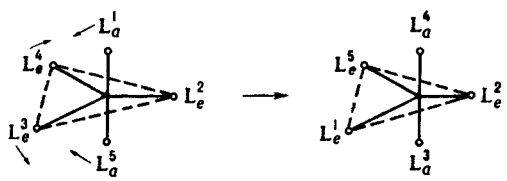
2. Р-ции перераспределеиия лигаидов – один из осн. методов синтеза разнолигандных комплексов. Они могут протекать между одноименными или разноименными центр. атомами, напр.:

$$n[PF_6]^- + (6-n)[PCl_6]^- \rightleftarrows 6[PF_nCl_{6-n}]^-$$

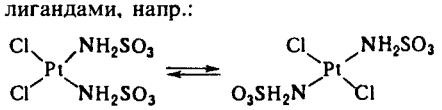
Наряду с механизмами S_N1 и S_N2, для этих р-ций возможеи четырехцентровый механизм, при к-ром два комплекса одиовременно обмениваются лигандами:



3. Р-ции внутримол. обмеиа приводят к наблюдаемой спектроскопич. методами (напр., ЯМР) эквивалентности лигандов, занимающих стерически разл. положения во внутр. сфере К. с. Такие р-цни могут ндти без разрыва связей лигандов с центр. ионом. С высокой скоростью протекают они в К. с., имеющих строение тригональной бипирамиды. Одии из возможных механизмов – *псевдовращение*, в соответствии с к-рым происходит парный обмен экваториальных и апикальных лигандов без разрыва связей:

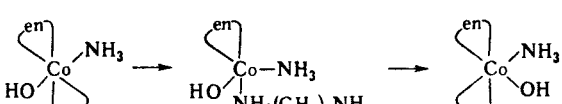


4. Р-ции изомеризации комплексов с монодентатными лигандами, напр.:



цис транс

Такие р-ции могут протекать как по механизму S_N1, так и без разрыва связей лигаидов с цеитр. ионом, особенно в случае тригонально-бипирамидальных комплексов. Изомеризация октаэдрич. К. с. происходит внутри- и межмолекулярно. В случае комплексов с хелатными лигандами изомеризация протекает по виутримол. механизму S_N1 с размыканием хелатного цикла и уменьшением к. ч. в интермедиате:

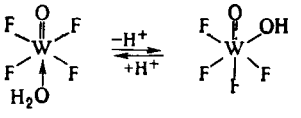


транс цис

5. Р-ции координированных лигандов. а) Диссоциация лигандов–воды, спиртов, аминов и др., напр. обратимое превращение *аквакомплексов* в *гидроксокомплексы:*

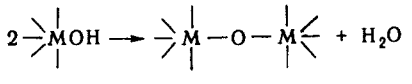
$$[CrPy_2(H_2O)_4]^{3+} \underset{HCl}{\overset{NH_3}{\rightleftharpoons}} [CrPy_2(H_2O)_2(OH)_2]^{+}$$

В результате диссоциации координир. молекулы воды происходит изменение характера связи атома О с центр. ионом, что может приводнть к перестройке координац. сферы:



транс *цис*

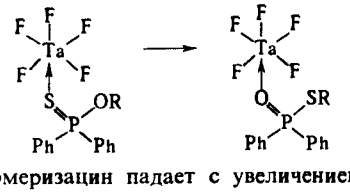
Диссоциация аква- и гидроксокомплексов может приводить к оляции–образованию полиядерных комплексов с мостиковыми атомами О или группами ОН.



б) Окисление донориых атомов лигандов. Мягкие основания, напр. R_3PS, R_3PSe, R_3PTe, во внутр. сфере жестких к-т Льюиса, напр. NbF_5, TaF_5, могут взаимод. с O_2, в результате чего донорным становится более жесткий атом О:

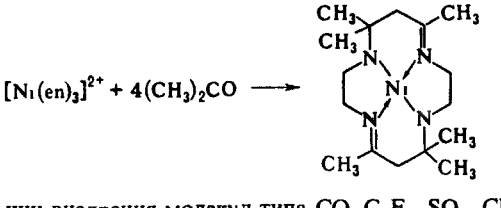
$$2[Ta(SPR_3)F_5] + O_2 \rightarrow 2[Ta(OPR_3)F_5] + 2S$$

в) Изомеризация лигандов. Во виутр. сфере жестких к-т Льюиса основания мягкого типа, напр. эфиры монотиофосфниовых илн моиотиофосфорных к-т, могут изомеризоваться, в результате чего донорным становится более жесткий атом О и стабильность комплекса повышается:



Скорость изомеризацин падает с увеличением длины радикала R.

г) Р-ции присоединения и конденсации. В результате этих р-ций нз координир. лигандов образуются новые лиганды, напр.:



д) Р-ции внедренння молекул типа CO, C_2F_4, SO_2, CH_3CN и т. д. в комплекс по связям лигаид–цеитр. ион приводят к образованию иовых К. с., напр..

$$[L_n—M—CH_3] + CO \rightarrow [L_nM—C(O)—CH_3]$$

6. Окислит.-восстаиовит. р-ции К. с. можно разделить на два типа: а) внешнесфериые, в к-рых внутр. сфера не затрагивается и промежут. ассоциаты не образуются, иапр.:

$$[Fe(H_2O)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(H_2O)_5X]^{+} + [Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

б) внутрисферные, в к-рых центр. атомы комплексов, участвующих в р-ции, связываются мостиковым лигандом, напр.:

$$[Pt(en)_2Cl]^{+} + [Pt(en)_2Cl_2]^{2+} \rightleftarrows [Cl(en)Pt—Cl—Pt(en)_2Cl]^{3+}$$

Для объяснения внешнесферного переноса электрона предложен туннельный механизм: перенос электрона может происходить на расстояниях, значительно больших, чем те, к-рые соответствуют столкновенню комплексов. Если окислит. р-ция сопровождается повышением к. ч., ее наз. окислит. присоединением, обратные р-ции наз. восстановит. элиминированием:

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+} + Cl_2 \underset{\text{восстановит. элиминирование}}{\overset{\text{окислит. присоединение}}{\rightleftharpoons}} [Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$$

Применение. Образоваиие К. с. используют в экстракционных и сорбционных процессах разделеиия и тонкой очистки редких, цветных и благородных металлов, в аналит. химии (см. *Комплексонометрия, Комплексоны*). К. с. примеияют в качестве селективных катализаторов разл. процессов хим. и микробиол. пром-сти, для создания окислителей на основе фторидов галогенов и благородных газов, в качестве источников H_2 и O_2 на основе гидридов и кислородсодержащих соед., в медицине, в т. ч. в терапни разл. видов опухолей, в качестве источников микроэлемеитов в животноводстве и с. х-ве, для получения тонких покрытий на разл. изделиях микроэлектроники и для придания антикоррозионных св-в и мех. прочности, и т. д. В живых организмах К. с. присутствуют в виде витамиов, комплексов нек-рых металлов (в частности, Fe, Cu, Mg, Mn, Mo, Co) с белками и др. в-вами.

См. также *Аммины, Ацидокомплексы, Гетерополисоединения, Карбонилы металлов* и др. О π-комплексах см. *Металлоорганические соединения.*

Первое К. с.–хлорид гексаамминокобальта (III)–было открыто в 1798 Б. М. Тассером. Начало развития химии К. с. было положено почти спустя столетие, когда в 1893 А. Вернер дал объяснение образования таких соед. на основе созданной им координац. теории.

Лит Басоло Ф., Джонсон Р., Химия координационных соединений, пер с англ., М., 1966, Басоло Ф., Пирсон Р., Механизмы неорганических реакций, пер с англ., М., 1971, Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, 4 изд., Л., 1971, Макашев Ю. А., Замяткина В. М., Соединения в квадратных скобках, Л., 1976, Кукушкин Ю. Н., Химия координационных соединений, М., 1985, Берсукер И. Б., Электронное строение и свойства координационных соединений, 3 изд., Л., 1986, Кукушкин Ю. Н., Реакционная способность координационных соединений, Л., 1987

Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин

КОПА́ЛЫ, см. *Смолы природные.*

КОРДИ́ТЫ, бездымные пороха, состоящие из пироксилина, пластифицированного нитроглицерином (ок. 30% по массе). Относятся к классу метательных ВВ.

К. склонны к медленному термич. распаду, их горение не переходит в детоиацию. Для снижения скорости распада в состав К. вводят стабилизаторы–обычно дифениламин или цеитралиты (см. *Баллиститы*). Теплота сгораиия К. 3000–5000 кДж/кг; т-ра горения ок 3100 °С.

При произ-ве К. для достижения необходимой степени пластификации пироксилин смешивают с р-ром нитроглицерина в летучем р-рителе–ацетоне или смеси этанола с эфиром. Для облегчения переработки пороховой массы добавляют вазелин. Из полученной массы выпрессовывают порох, удаляют летучий р-ритель и сушат при повыш т-ре

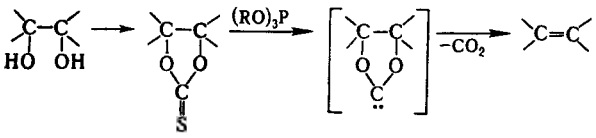
К. обладают сильным разгарно-эрозиоиным воздействием на ствол оружия, что являтся их иедостатком. В К., используемые в ствольной артиллерии, для снижения теплоты горения вводят обычно динитротолуол, дибутилфталат, для ослабления дульного пламени–соли калия.

Впервые К. в виде нитей небольшого диаметра получены Ф. Абелем в 1880. Используются наряду с баллиститами.

Н. П. Токарев

КО́РИ–УИ́НТЕРА РЕА́КЦИЯ, синтез олефинов дегидроксилированием вицинальных диолов путем их превращ. в

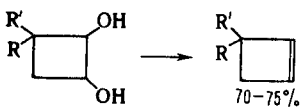
циклич. тионкарбонаты с послед. действием триалкилфосфитов:



I II

Промежут. тионкарбонаты (ф-ла I) обычно получают кипячением диола с N,N'-тиокарбонилдиимидазолом в толуоле; при их десульфуризации образуется карбен II, элиминирование из к-рого CO_2 при нагр. до 125–150 °С приводит к олефинам. Р-ция стереоспецифична и протекает с высокими выходами (75–95%).

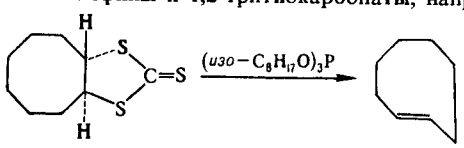
В К.–У. р. вступают алифатич. и алициклич. диолы. Р-ция с успехом м. б. использована для получения бициклоолефинов, имеющих двойную связь в голове моста (в нарушение правила Бредта), и напряженных циклоолефинов, напр.:



Термически неустойчивые олефины получаются с низкими выходами.

Модификация К.–У. р. – использование в качестве десульфурирующего агента $Fe(CO)_5$; молярное соотношение тиокарбонат : $Fe(CO)_5$ = 1 : 1.

В условиях К.–У. р. аналогично тионкарбонатам превращаются в олефины и 1,2-тритиокарбонаты, напр.:



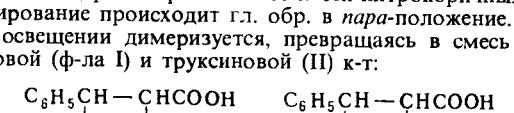
Р-цию используют для препаративного синтеза циклоолефинов и ненасыщ. сахаров. Предложена Э. Кори и Р. Уинтером в 1963.

Лит. Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 3, М., 1970, с. 389, там же, т. 5, М., 1971, с. 436–38, там же, т. 7, М., 1978, с. 528–29; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 155, там же, т. 5, М., 1983, с. 644

К. В. Вацуро

КОРИ́ЧНАЯ КИСЛОТА́ (3-фенилпропеновая к-та, β-фенилакриловая к-та) $C_6H_5CH{=}CHCOOH$, мол. м. 148,17. Существует гл. обр. в более устойчивой *транс*-форме, представляющей собой бесцв. кристаллы без запаха; т. пл. 135 °С, т. кип. 300 °С; d_0^{133} 1,0565; $\Delta H^0_{сгор}$ −4372,3 кДж/моль; μ $8{,}87\cdot10^{-30}$ Кл·м (бензол, 30 °С); $K = 3{,}5\cdot10^{-5}$ (25 °С), плохо раств. в воде (0,04%), этаноле (1:4,2 при 20 °С), очень легко – в эфире. *цис*-К. к. образует три кристаллич. модификации. аллокоричную к-ту Либермана (наиб. устойчива, т. пл 68 С) и изокоричные к-ты Либермана и Эрленмейера (т. пл. соотв. 58 и 42 °С). Все формы м. б. легко переведены одна в другую, напр. внесением соответствующей затравки в расплав. Для них $K = 1{,}4\cdot10^{-4}$ (25 °С).

К. к. декарбоксилируется при 150 °С, превращаясь в стирол; окисляется в смесь бензойной и уксусной к-т, восстанавливается до гидрокоричной к-ты $C_6H_5CH_2CH_2COOH$. Легко присоединяет галогены; нагревание дибромкоричной к-ты с р-ром соды или поташа приводит к β-бромстиролу. Нитруется в ядро с образованием смеси нитрокоричных к-т; сульфирование происходит гл. обр. в *пара*-положение. При длит. освещении димеризуется, превращаясь в смесь труксилловой (ф-ла I) и труксиновой (II) к-т:



I II

Соли и эфиры К. к. наз. циннаматами.

транс-К. к. содержится (гл. обр. в виде эфиров) в эфирных маслах, перуанском и толуанском бальзамах, стираксах и др. Ее можно получить: 1) взаимод. при 190 °С бензальдегида и уксусного ангидрида в присут. ацетата Na (р-ция Перкина); 2) нагреванием (180–200 °С) бензилиденхлорида с ацетатом Na; 3) окислением бензилиденацетона хлорноватистой к-той; 4) конденсацией бензальдегида с этилацетатом по Клайзену с послед. гидролизом образовавшегося этилового эфира К. к. *цис*-К. к. выделяют из смеси к-т, являющейся отходом в произ-ве кокаина (эти к-ты образуются при омылении сопутствующих кокаину алкалоидов); ее можно синтезировать гидрированием фенилпропиоловой к-ты.

Используется К. к. для получения β-бромстирола, фенилацетальдегида и нек-рых эфиров (см. табл.), применяемых

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИННАМАТОВ* ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ $C_6H_5CH{=}CHCOOR$

Характеристика	Метилциннамат ($R = CH_3$)	Этилциннамат** ($R = C_2H_5$)	Бензилциннамат ($R = CH_2C_6H_5$)
Агрегатное состояние, запах	Бесцв. кристаллы с фруктовым запахом	Бесцв. жидкость с медово-бальзамич. запахом и сладким вкусом	Бесцв. кристаллы со слабым, но очень стойким бальзамич. запахом
Мол. м.	162,18	176,21	238,27
Т. пл., °С	33,4	12	39
Т. кип., °С	262	271	350 (с разл.)
d_4	1,0700 (35 °С)	1,0490 (20 °С)	1,1066 (d_{15}^{25})
n_D^{20}	1,5766	1,5598	
$ЛД_{50}$ (крысы, перорально), г/кг	2,61	7,8	3,28

* Не раств. в воде, раств. в этаноле ** Т. всп. 134 °С, т. самовоспл. 450 °С, КПВ 0,5–4,0%, температурные пределы взрываемости 102–160 °С

как душистые в-ва при составлении парфюм. композиций и пищ. эссенций, как фиксаторы запаха, отдушки для мыла. Поскольку К. к. нетоксична, обладает антибактериальным и противогрибковым действием, ее применяют как консервант пищ. продуктов.

Л. А. Хейфиц

КОРИ́ЧНЫЙ АЛЬДЕГИ́Д (3-фенилпропеналь, β-фенилакролеин) $C_6H_5CH{=}CHCHO$, мол. м. 132,16. Прир. и синтетич. К. а. существует в *транс*-форме, представляющей собой бесцв. жидкость с сильным запахом корицы и жгучим вкусом; т. пл. −7,5 °С, т. кип. 252 °С (с разл.); d_4^{20} 1,0496; n_D^{20} 1,6195; давление пара 1,66 Па (20 °С); порог запаха $1{,}39\cdot10^{-8}$ г/л; раств. в этаноле (1 объем в 2–3 объемах 70%-ного спирта) и диэтиловом эфире, не раств. в воде и петролейном эфире; перегоняется с водяным паром, *цис*-К. а. – бесцв. жидкость с запахом корицы; т. кип. 68 °С/0,4 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0436; n_D^{20} 1,5937.

К. а. проявляет обычные св-ва α, β-ненасыщ. *альдегидов*, хотя двойная связь в нем активирована слабее, чем в акролеине. На воздухе медленно окисляется в коричную к-ту, а сильными окислителями в бензойную и уксусную к-ты. Может восстанавливаться по альдегидной группе, двойной связи или одновременно по обоим направлениям. Присоединяет $NaHSO_3$ по альдегидной группе и двойной связи с образованием водорастворимого продукта; р-ция используется для выделения К. а. из эфирных масел. Обладает мн. св-вами ароматич. альдегидов.

К. а. – главная составная часть коричного (до 90%) и кассиевого (до 75%) эфирных масел, обусловливающая их запах; содержится также в масле пачули, гиацинта и др. В пром-сти его получают конденсацией бензальдегида с ацетальдегидом в присут. оснований.

К. а. – компонент парфюм. композиций, пищ. эссенций, отдушек для мыла; применяется для получения коричного спирта, циннамилциннамата (см. *Коричный спирт*) и нек-рых др. душистых в-в.

Л. А. Хейфиц.

КОРИ́ЧНЫЙ СПИРТ (3-фенил-2-пропен-1-ол) $C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$, мол. м. 134,18; бесцв. кристаллы с запахом

гиацинта. В природе встречается только в *транс*-форме: т. пл. 34 °С, т. кип. 256–258 °С; d_4^{20} 1,0440; n_D^{20} 1,5819; давление пара (20 °С) 0,15 Па; плохо раств. в воде и минер. маслах, раств. в 50%-ном этаноле (1 : 3), глицерине, эфирных маслах. Запах малодоступного *цис*-изомера (т. кип. 127–128 °С/10 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0410; n_D^{20} 1,5710) тоньше, чем у *транс*-К. с. Сложные эфиры К. с. (преим. ацетат и циннамат) содержатся в эфирных маслах – гиацинтовом, кассиевом и др., а также в нек-рых прир. смолах и бальзамах – перуанском бальзаме, *стираксе* и др. К. с. получают омылением стиракса, восстановлением коричного альдегида изопропиловым, бензиловым и др. спиртами в присут. алкоголятов алюминия. К. с. широко используют при составлении парфюм. композиций, отдушек для мыла, как ароматизатор пищ. продуктов и косметич. изделий, а также для получения сложных эфиров (см. табл.), используемых в парфюм. и пищ. пром-сти.

СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ КОРИЧНОГО СПИРТА

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Запах
Циннамилацетат $PhCH=CHCH_2OCOCH_3$	—	262	Цветов и фруктов
Циннамилизобутират $PhCH=CHCH_2OCOCH(CH_3)_2$		254	Розы
Циннамилциннамат (стирацин) $PhCH=CHCH_2OCOCH=CHPh$	45	370	Слабый бальзамич.

Т. всп. 134 °С, т. самовоспл. 360 °С, КПВ 0,7–3,3%, температурные пределы взрываемости 71–138 °С. $ЛД_{50}$ 2 г/кг (крысы, перорально). *Л. А. Хейфиц.*

КОРМОВЫЕ ФОСФА́ТЫ, минеральные подкормки для с.-х. животных, содержащие наряду с фосфором и кальцием также натрий, азот и др. Пром-сть СССР выпускает 5 осн. видов таких подкормок (1987).

Монокальцийфосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ – мелкогранулир. продукт с примесью порошка светло-серого цвета; гигроскопичен, не слеживается при хранении; хорошо раств. в воде. Получают взаимод. термич. или экстракционной H_3PO_4 с апатитовым либо фосфоритовым концентратом (не менее 28% P_2O_5). Содержит не более 18% Ca, не меиее 24% P и не более $2 \cdot 10^{-1}$% F, $6 \cdot 10^{-3}$% As, $2 \cdot 10^{-3}$% Pb. Применяют в рационах для крупного рогатого скота и овец при недостатке P и небольшом избытке Ca.

Кальцийгидрофосфат (техн. назв. – преципитат кормовой и «дикальцийфосфат») $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ – кристаллы от белого до серого цвета; негигроскопичен, не слеживается; не раств. в воде. Получают взаимод. термич. или экстракционной H_3PO_4 с мелом или известняком. Содержит не менее 24% Ca и 20% P и такое же, как в монокальцийфосфате, кол-во F, As и Pb. Используют при недостатке P в рационах для всех с.-х. животных.

Трикальцийфосфат (техн. назв. – обесфторенный фосфат) $Ca_3(PO_4)_2$ – светло-серый порошок; негигроскопичен, не слеживается; раств. в 0,4%-ном р-ре HCl, плохо в воде. Получают гидротермич. обжигом апатитового или фосфоритового концентрата с добавкой H_3PO_4 (6–8% P_2O_5) при 1450–1600 °С. Трикальцийфосфат, производимый из апатита, содержит ие менее 34% Ca и 18% P, из фосфорита – не менее 30% Ca и 12% P; содержание F, As и Pb не должно превышать соотв. $2 \cdot 10^{-1}$, $2 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$%. Универсальная подкормка для с.-х. животных всех видов при недостатке в рационах P и Ca.

Диаммонийфосфат $(NH_4)_2HPO_4$ – бесцв. кристаллы, иногда с желтоватым или серым оттенком, т. разл. ок. 70 °С; малогигроскопичен, не слеживается при влажности менее 2%; практически полностью раств. в воде. Получается кристаллизацией из аммонизир. р-ров H_3PO_4. Содержит 23% P, 20% N и не более $1 \cdot 10^{-1}$% F, $6 \cdot 10^{-3}$% As, $2 \cdot 10^{-3}$% Pb. Предназначен для крупного рогатого скота и овец при дефиците в рационах P и избытке Ca.

Динатрийфосфат Na_2HPO_4 – бесцв. кристаллы; гигроскопичен, не слеживается при влажности менее 6%; хорошо раств. в воде. Получают взаимод. H_3PO_4 с Na_2CO_3 с послед. кристаллизацией. Содержит 31% Na, 21% P и не более $2{,}5 \cdot 10^{-2}$% F, $4 \cdot 10^{-3}$% As и $2 \cdot 10^{-3}$% Pb. При недостатке P и Na и избытке Ca вводят в рационы для крупного рогатого скота.

Кол-во К. ф. в рационах зависит от вида, возраста, массы и продуктивности животных. Напр., среднесуточные нормы минер. подкормок составляют (в г): для дойных коров 35–200, для молодняка от 10 до 70 (до года), до 25–100 (старше года), свиноматок 20–100, овцематок 2–15, уток 3–7, кур 1,5–4,0. К. ф. скармливают обычно в смеси с кормовыми дрожжами, силосом, жомом, измельченными корнеклубнеплодами. Применение К. ф. способствует нормализации обмена в-в в организмах животных, увеличению их плодовитости, повышению продуктивности и снижению себестоимости продукции животноводства. Так, при добавлении К. ф. к осн. кормам в среднем увеличиваются: удои коров на 8–12%; суточные привесы телят на 7–12% (при снижении затрат кормов на единицу привеса на 7–11%); свиней на 8–12%; настриг шерсти у овец на 5–9%; яйценоскость кур на 10–15%.

Мировое произ-во К. ф. ок. 3,0 млн. т/год (в пересчете на P_2O_5), в т. ч. в СССР 1100 тыс. т/год (1987).

Лит.: Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1–2, Л., 1974; Кармышов В. Ф., Химическая переработка фосфоритов, М., 1983; Справочник по кормлению сельскохозяйственных животных, М., 1983; Кармышов В. Ф., Соболев Б. П., Носов В. Н., Производство и применение кормовых фосфатов, М., 1987. *В. Ф. Кармышов, Б. П. Соболев.*

КОРНБЛЮМА РЕА́КЦИЯ, получеиие альдегидов окислением первичных алкилтозилатов, алкилгалогенидов или алкилнитратов действием диметилсульфоксида:

$$RCH_2X + (CH_3)_2S{=}O \rightarrow [R\overset{+}{C}HOS(CH_3)_2X^-] \rightarrow$$
$$\rightarrow RCHO + (CH_3)_2S + HX$$
$$X = CH_3C_6H_4SO_3\ (TsO),\ Hal,\ ONO_2\ .$$

Процесс осуществляют при 20–150 °С, время р-ции – от неск. мин до неск. дней. Реакц. способность исходных соед. в зависимости от X обычно уменьшается в ряду: $ONO_2 \simeq TsO > I > Br > Cl$. В случае алкилнитратов К. р. проводят в присут. $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, PhONa или NaF, катализирующих окисление. При получении альдегидов, неустойчивых к действию к-т, р-цию проводят в присут. соды, к-рая нейтрализует образующуюся к-ту. Выделяют альдегиды из реакц. смесей в виде 2,4-динитрофенилгидразонов.

К. р. применима в осн. для получения алифатич. альдегидов, замещенных бензальдегидов, арилглиоксалей и эфиров глиоксиловой к-ты с выходом 50–90%, напр.:

$$R(CH_2)_nCH_2OTs \rightarrow R(CH_2)_nCHO$$
$$n\text{-}RC_6H_4CH_2ONO_2 \rightarrow n\text{-}RC_6H_4CHO$$
$$n\text{-}RC_6H_4COCH_2Br \rightarrow n\text{-}RC_6H_4COCHO$$

Побочные р-ции с участием исходных и образующихся продуктов:

$$RCH_2X \xrightarrow{(CH_3)_2S} [(CH_3)_2\overset{+}{S}CH_2R]X^- \rightarrow$$
$$\rightarrow \overset{+}{(CH_3)_3S}X^- + CH_3SCH_2R$$
$$(CH_3)_2SO + 2HX \rightarrow (CH_3)_2S + H_2O + X_2$$
$$X = Cl,\ Br,\ I$$

Для подавления первой р-ции в реакц. смесь добавляют CH_3Br.

Р-цию, подобную К. р., применяют для получения нек-рых кетонов, напр.:

$$(C_6H_5)_2CHCl + (CH_3)_2S{=}O \xrightarrow{100\ ^\circ C}$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_2CO + (CH_3)_2S + HCl$$

Р-ция открыта Н. Корнблюмом в 1957.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 701; Kornblum N., Frazier H. W., «J. Amer. Chem. Soc.», 1966, v. 88, № 4, p. 865; Epstein W. W., Sweat F. W., «Chem. Rew.», 1967, v. 67, № 3, p. 247-60.

Н. Э. Нифантьев.

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ, характеризуют эмпирически устаиавливаемые зависимости между разл. св-вами одиого ряда хим. соед. (реакц. способностью, физ., термодинамич. св-ми, биол. активиостью и др.) и параметрами структуры, среды или св-вами того же или др. ряда соединений. Формальный прототип большиинства К. с.–ур-ние Брёнстеда, выражающее найденную экспериментально линейную зависимость между константами скорости р-ций k_e кислотного (основного) катализа и константами равновесия диссоциации к-ты (основания) K_a:

$$\lg k_e = \alpha \lg K_a + c, \qquad (1)$$

где α и c – эмпирич. параметры для данной р-ции. Ур-ние (1) – пример выполнения общего соотношения линейности своб. энергий (ЛСЭ), согласно к-рому изменения в своб. энергиях р-ций ΔG^0 и в своб. энергиях активации ($\Delta G^{\neq}$), вызываемые в разл. р-циях одинаковыми вариациями структуры реагирующих соед. или среды, связаиы линейными зависимостями:

$$\delta_R \Delta G_i = a\delta_R \Delta G_j + b, \qquad (2)$$

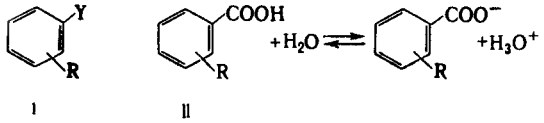
где δ_R – оператор изменения структуры (напр., при введении заместителя R) или среды, i, j – индексы р-ций. Ур-ние (2) отражает широкую эмпирич. закономерность: сходные изменения в строении соед. приводят к сходным изменениям в реакц. способности. Оно не вытекает из прииципов термодинамики, поэтому К. с., основанные на соотношении ЛСЭ, принято относить к экстратермодинамическим. Важиейшее К. с. этого типа – ур-ние Гаммета, сопоставляющее изменения в коистантах скорости или равновесия, индуцируемые введением заместителей в ароматич. бензольное ядро в соед. I, с измеиениями в константах диссоциации бензойных к-т II прн аналогичном замещении:

$$\delta_R \Delta G_i = a\delta_R \Delta G^0_{БК}, \qquad (3)$$

где ΔG_i – своб. энергии р-ции или активации произвольной р-ции соед. I в произвольных (но одинаковых для данной серии соед.) условиях, а $\Delta G^0_{БК}$ – своб. энергия диссоциации бензойной к-ты в заданных (не обязательно идеитичных) условиях. Ур-ние (3) сводится к виду:

$$\lg(k/k_0) = \rho \lg(K/K_0)_{БК}, \qquad (4)$$

где k – константа скорости (равновесия) р-ции соед. I с заместителем R, а k_0 – та же коистаита для соед. с R = H, K и K_0 – коистанты диссоциации соответствующих бензойных к-т II, ρ – константа, характеризующая относительную (в сравиении с эталонной серией р-ций диссоциации бензойных к-т) чувствительность р-ций соед. I к структурным изменениям.



I II

Реакц. серия диссоциации бензойных к-т в воде прн 25 °С выбрана как стандартная, при этом величины $\lg(K/K_0) \equiv \sigma$ представляют константы заместителей R. Ур-ние (4) известно как ур-ние Гаммета и обычно записывается в форме:

$$\lg k = \rho\sigma + \lg k_0 \qquad (5)$$

Ур-ние (5) позволяет с точностью ±15% рассчитывать кинетич. и равиовесные параметры мн. р-ций производных бензола с *мета-* и *пара*-заместителями, располагая константами заместителей и величинами ρ, определенными статистически достоверно для неск. соед. данной реакц. серии.

К. с. для структурных вариаций субстрата. В табл. приведены значения констант заместителей σ для нек-рых наиб. важных групп ($\sigma_м$ и $\sigma_п$ – константы заместителей в *мета-* и *пара*-положениях). Для р-ций, ускоряемых электронодонорными заместителями ($\sigma < 0$), $\rho < 0$, для р-ций, ускоряемых электроноакцепторными заместителями

КОНСТАНТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ R ДЛЯ РЯДА ГРУПП

R	$\sigma_м$	$\sigma_п$	σ^+	σ^-	σ_I	σ_c	$\sigma^*_{CH_2R}$	E_s
H	0	0	0	0	0	0	0	0
$N(CH_3)_2$	−0,21	−0,83	−1,5	—	0,06	−0,94	—	—
NH_2	−0,16	0,66	−1,3	—	0,12	−0,78	—	—
OCH_3	0,12	−0,27	−0,78	—	0,27	−0,63	0,52	—
CH_3	−0,07	−0,17	−0,31	—	−0,04	−0,07	−0,10	−0,07
C_2H_5	−0,07	−0,15	−0,30	—	—	−0,07	−0,12	−0,36
изо-C_3H_7	−0,07	−0,15	−0,28	—	—	−0,08	—	−0,093
трет-C_4H_9	−0,10	−0,20	−0,26	—	—	−0,09	−0,17	−1,74
C_6H_5	0,06	−0,01	−0,18	—	0,10	−0,10	0,22	−0,38
F	0,34	0,06	−0,07	—	0,50	−0,59	1,10	−0,24
Cl	0,37	0,23	0,11	—	0,46	−0,35	1,05	−0,24
Br	0,39	0,23	0,15	—	0,44	−0,34	1,00	−0,27
I	0,35	0,28	0,14	—	0,39	−0,23	0,85	−0,37
$COOCH_3$	0,37	0,45	—	0,64	0,30	0,03	—	—
$COCH_3$	0,38	0,50	—	0,84	0,28	0,05	0,60	—
CN	0,56	0,66	—	0,88	0,56	0	1,30	—
NO_2	0,71	0,78	—	1,24	0,65	0	—	—
$^+N(CH_3)_3$	0,88	0,82	0,41	0,77	0,91	0	1,90	—
CF_3	0,43	0,54	—	0,65	0,45	0	—	—
SO_2CH_3	0,60	0,72	—	0,98	0,59	0	—	—

($\sigma > 0$), $\rho > 0$. Абс. величина ρ тем больше, чем более полярно переходное состояиие лимитирующей стадии р-ции. Напр., для нитроваиия соед. I (Y = H) в ацетоне при 25 °С $\rho = -7{,}3$, для замещения Y = F в соед. I иа метоксигруппу под действием CH_3ONa $\rho = +7{,}55$, для этерификацни беизойных к-т II метиловым спиртом $\rho = -0{,}58$.

Рассчитанные по даиным о коистантах диссоциации бензойных к-т II значения σ для заместителей, способиых к сопряжению с реакц. центрами Y в соединеииях I, оказываются заниженными по абс. величине. Такие заместители, как NO_2, CHO, $COOCH_3$, взаимодействующие с сильиыми нуклеоф. группами Y = OH, O^-, CH_2, NH_2 и др., или электронодонорные заместители OH, O^-, NH_2, SR, взаимодействующие с электроф. реакц. центрами Y = COR, NO_2, C^+ и др., характеризуются соотв. иуклеоф. σ^- и электроф. σ^+ коистантами, вычисляемыми на осиове подходящих реакц. серий. Применение констаит σ^- и σ^+ позволяет сохранить форму К. с. (5). Более точные корреляции достигаются при переходе к многопараметровым ур-ниям, в к-рые включаются константы заместителей, характеризующие отдельно индуктивное, мезомерное и стерич. влияние заместителей.

Если оставить в реакц. серии соед. II в качестве заместителей только группы, своб. от сопряжения с реакц. центром (OCH_3, F, Cl, Br, I, $COCH_3$), можно получить ряд констант σ^0, значеиия к-рых учитывают индукц. эффект заместителя в бензольном кольце и индуцируемую поляризацию π-электронов кольца. Посредством подбора подходящих модельных соед. (напр., 4-замещеиных бицикло[2,2,2]октаи-1-карбоновых к-т) можно, пользуясь соотношеиием типа (5), получить константы, описывающие только индукц. влияние σ_I, и выделить мезомерные константы заместителей σ_c и σ^0_c:

$$\sigma_c = \sigma_п - \sigma_I$$
$$\sigma^0_c = \sigma^0_п - \sigma_I,$$

где $\sigma^0_п$ – константа заместителя в *пара*-положении.

Корреляц. четырехпараметровые ур-ния:

$$\lg(k/k_0) = \rho_I\sigma_I + \rho_c\sigma_c$$
$$\lg(k/k_0) = \rho_I\sigma_I + \rho^0_I\sigma^0_c \qquad (6)$$

позволяют раздельно оценивать вклады индукц. и мезомерных эффектов заместителей в относит. реакц. способность. Известны другие К. с. [Юкава – Цуно, Дьюара – Гриздейла, Свена(Свейна) – Лаптона], в к-рых применяются др. подходы к разделению общего эффекта заместителя на его составляющие.

Рассмотренные константы заместителей характеристичны для производных бензола I. Развиты К. с. для характеристики реакц. способности др. типов соед. – полиядерных ароматич., гетероциклич., олефинов и алифатич. соединений. В последнем случае применяют ур-ние Тафта [σ^* – константа Тафта, k и k_{CH_3} – константы скорости или равновесия р-ций алифатич. соед. соотв. RY и CH_3Y, ρ^* – параметр, аналогичный ρ в ур-нии (4)]:

$$\lg(k/k_{CH_3}) = \rho^*\sigma^* \qquad (7)$$

и для соед. с неск. заместителями:

$$\lg(k/k_{CH_3}) = \rho^*\Sigma\sigma^*, \qquad (8)$$

причем σ^* линейно связаны с константами σ_I:

$$\sigma^*(R) = 6{,}23\sigma_I(R)$$
$$\sigma_I(R) = 0{,}45\sigma^*(CH_2R)$$

Для учета влияния пространств. эффектов заместителей на реакц. способность алифатич. соед. вводятся стерич. константы заместителей E_s, определяемые по данным о скоростях кислотного гидролиза сложных эфиров:

$$E_s = \lg(k/k_0),$$

где k и k_0 – константы скорости соотв. для. соед. с заместителем R в ацильной компоненте и для ацетата. Константы E_s определяются объемом заместителей и линейно зависят от их ван-дер-ваальсовых раднусов. Совместный учет влияния электронных и пространств. факторов на реакц. способность алифатич. соед. осуществляется при помощи ур-ния:

$$\lg(k/k_0) = \rho^*\sigma^* + \rho_s E_s, \qquad (9)$$

где ρ_s – параметр, аналогичный по смыслу ρ в ур-нии (4).

К. с. для вариации реагентов применяют для количеств. описания р-ций с варьируемым реагентом при постоянном субстрате. Для бимолекулярного иуклеоф. замещения выполняется ур-ние Свена – Скотта:

$$\lg(k/k_0) = s \cdot n, \qquad (10)$$

где k и k_0 – константы скорости р-ции субстрата соотв. с данным нуклеофилом и с водой, параметр s характеризует чувствительность р-ции к варьированию реагента (селективность), константы n определяются по данным о кинетике р-ций стандартного субстрата – CH_3Br с рядом нуклеофилов и зависят от условий проведения р-ции (среды, т-ры). Для водных р-ров при 0 °С значения n для нек-рых иуклеофилов равны 6,35 (для $S_2O_3^{2-}$), 5,13 (CN^-), 4,16 (NH_3), 2,99 (Cl^-), 1,88 (F^-), 0 (H_2O).

Для р-ций стабильных орг. катионов и активир. карбонильных соед. с нуклеофилами хорошая корреляция достигается при помощи ур-ния Ритчи:

$$\lg k = N_+ + C, \qquad (11)$$

где C – константа, характерная для субстрата [напр., $C = -5$ для *трис*-(*п*-диметиламиофенил)метильного катиоиа и $C = 1$ для *п*-нитрофенилдиазония], значеиие N_+ – ф-ции среды и т-ры. Так, $N_+ = 13{,}1$ для нуклеофила $C_6H_5S^-$ в диметилсульфоксиде, а в CH_3OH составляет 10,7. Отсутствие в ур-нин (11) константы чувствительностн р-цин означает, что два субстрата (1 и 2) имеют одинаковую селективность по отношеиию к одиому и тому же иуклеофилу: $\lg(k_1/k_2) = C_1 - C_2$. Известен целый ряд многопараметровых К. с. для учета влияиия варьируемого реагента на реакц. способность.

К. с. для характеристики влияиия р-рителя на реакц. способность. Соотношения ЛСЭ выполняются для характеристики влияния варьирования р-рителя на скорость или константы равновесия заданной р-цни. Для корреляции скоростей сольволиза используют ур-ние Грюнвальда – Уинстейна:

$$\lg(k/k_0) = m \cdot Y, \qquad (12)$$

где m константа чувствительности, аналогичная реакц. константе ρ в ур-ниях (4) – (9), а Y – параметр полярности р-рителя. В качестве стандартной серии ($m = 1$) выбран сольволиз *трет*-C_4H_9Cl в 80%-ном этаноле. Применимость ур-иия (12) ограничивается сольволизом в достаточно высокополярных р-рителях ($Y = 0$ для 80%-ного этанола, $-0{,}60$ для формамида, $-3{,}26$ для *трет*-бутанола, 3,49 для воды). Для более широкого круга р-ций применяют миогопараметровые К. с., включающие параметры р-рителей, рассчитанные на основе спектральных данных (смещения длинноволновых полос поглощения полярных соед. в разл. р-рителях), – параметры Димрота E_T, константы Косовера Z, константы Тафта – Камле π^*.

В основе К. с. для физ. характеристик лежит установленная квантовомех. расчетами линейиая зависимость констант заместителей σ от величин электронных зарядов, индуцируемых заместителем на реакц. центре и прилегающих атомах, и др. характеристик электрониого распределения в молекулах и ионах. Известны разнообразиые К. с., связывающие дипольиые моменты, частоты и иитеисивности полос в колебат. спектрах, хим. сдвиги ядер в спектрах ЯМР и пр. от разл. типов электронных и стерич. констант заместителей. Напр., для хим. сдвигов ^{19}F в спектрах ЯМР *мета*- ($F_м$) и *пара*-замещенных ($F_п$) бензолов с хорошей точностью выполняются К. с.:

$$\delta(F_м) = 5{,}26\sigma_I + 0{,}81\sigma_c^0$$
$$\delta(F_п) = 7{,}02\sigma_I + 30{,}55\sigma_c^0 \qquad (13)$$

Для интенсивностей колебаний кольца производных бензола в области 1600 и 1585 $см^{-1}$, характеризующих искажения π-электронной системы кольца, выполняется К. с.:

$$(A - 100)^{1/2} = 132{,}7\sigma_c^0, \qquad (14)$$

где A – иитегральная интеисивность полосы поглощения в ИК спектре. Соотиошения (13), (14) используют для вычисления констант заместителей σ_I, σ_c^0, σ^0.

К. с. в биохимии становятся важным ср-вом предсказания и целенаправленного поиска структурных модификаций, способствующих повышению биол. активности, в сериях соед. с систематич. варьируемыми структурными признаками. Важный параметр, связываемый с биол. активностью, – коэф. распределения P в бинарной системе углеводород – вода. Значения P определены для более чем 10 000 соединений. Общая модель К. с. типа «структура – активность» строится на изучении зависимостей (15) – (17).

$$\text{Скорость биол. ответа} = B \cdot C \cdot k, \qquad (15)$$

где C – кол-во введенного в организм препарата, B – фактор, характеризующий вероятность достижения препаратом рецептора за определенный промежуток времени, k – констаита скорости или равновесия лимитирующей стадии р-ции, ведущей к контролируемому биол. ответу. Ур-ние (15) сводится к К. с.:

$$\lg(1/C) = a(\lg P)^2 + b(\lg P) + c\lg k + d, \qquad (16)$$

где a, b, c, d – коэф., получаемые в результате статистич. обработки данных эксперимеита. Для мн. биол. систем для констант k выполняется К. с.:

$$\lg k = a\pi + b\sigma + cE_s + d, \qquad (17)$$

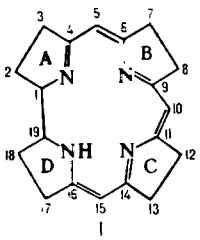
где $\pi = \lg(P/P_H)$, P_H – коэф. распределения для соед. с заместителем Н. Ур-ния типа (15) – (17) – важиые элементы системного анализа биол. активности орг. и прир. соединеиий.

Лит.: Жданов Ю. А., Минкин В. И., Корреляционный анализ в органической химии, Ростов н/Д., 1966; Пальм В. А., Основы количественной теории органических реакций, Л., 1967; Джонсон К., Уравнения Гаммета, пер. с англ., М., 1977; Advances in linear free energy relationships, ed. by N. B. Chapman, J. Shorter, N. Y. – L., 1972; Correlation analysis in chemistry. Recent advances, ed. by

N B Chapman, J Shorter, N Y – L, 1978, Hansch C, Leo A, Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology, N Y, 1979, Klumpp G W, Reactivity in organic chemistry, N Y, 1982 *В И Минкин*

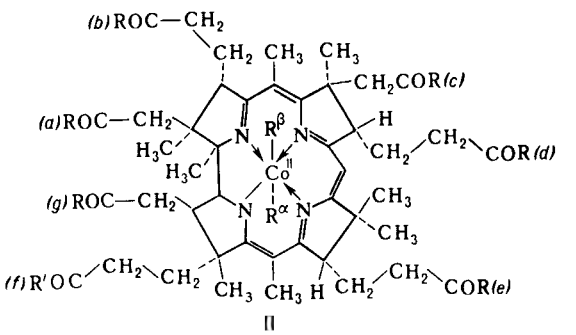
КОРРЕЛЯ́ЦИЯ КОНФИГУРА́ЦИЙ, см. *Конфигурация стереохимическая*.

КОРРИНО́ИДЫ (коррины), прир. макрогетероциклич. соед., содержащие цикл коррина (ф-ла I). Структура коррина родственна порфину (см. *Порфирины*). Нумерация атомов в цикле и обозначения колец даются согласно номенклатуре ИЮПАК. Атомы С (5, 10 и 15), связывающие пиррольные циклы, наз. *мезо*-атомами Молекулы найденных в природе К. обычно содержат разл заместители и координационно связанный атом металла При этом практически плоский цикл коррина является экваториальным лигандом, а др. связанные с атомом металла лиганды расположены перпендикулярно плоскости цикла (занимают *транс*-аксиальное положение). Наиб важны витамины B_{12}, кобамидные коферменты (см *Витамин B_{12}*), а также синтезируемые разл. микроорганизмами к-ты и их производные, содержащие в центре макроцикла атом Со (см. ф-лу II и табл).



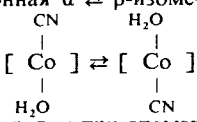
I

Карбоксильные группы в прир. К. обозначают буквами *a* – *g*, *транс*-аксиальные лиганды – символами R^{α} и R^{β}, степень окисления атома металла в цикле римскими цифрами (напр., Co^{I}), цикл коррина – знаком [ ] Для нек-рых К. существуют спец. обозначения, напр CbI, Cby.



II

Для прир металлсодержащих К. характерны три типа пространств изомерии: 1) координационная α ⇄ β-изомерия, напр в аквацианокорриноидах:

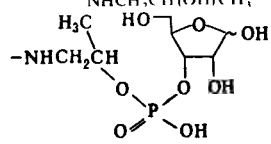
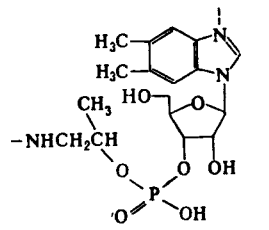


2) эпимеризация пропионамидных группировок при атомах С-8 и С-13. 3) изменение конформации корринового кольца вследствие незначит выведения атома металла из плоскости цикла коррина, сопровождающееся изменением упаковки атомов макроцикла

Большинство К – высокоплавкие кристаллы (т. разл. 250–320 °С), окрашенные в фиолетовый или красный цвет; хорошо раств. в воде, этаноле, фенолах, хуже – в ДМФА, не раств. в $CHCl_3$, ацетоне, диэтиловом эфире. Прир. К. без разложения раств. в конц H_2SO_4. В УФ и видимой областях спектра $\lambda_{макс}$ 260 280, 340 370, 400, 520 и 550 нм.

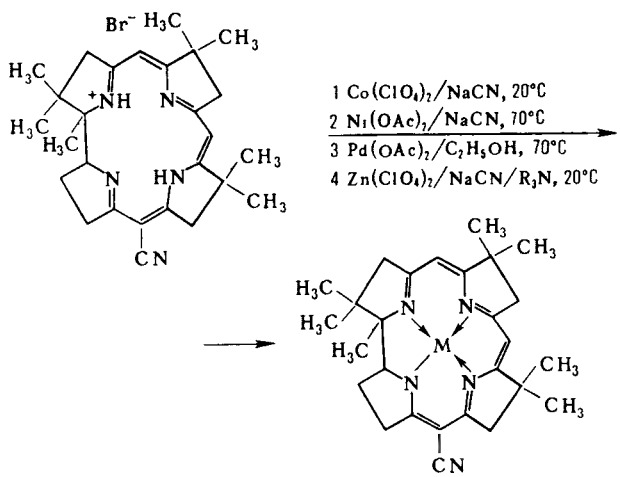
Макроциклич. система К не обладает ароматичностью, несмотря на высокую степень делокализации 14π-электронов системы коррина и на большую прочность соответствующих металлокомплексов Для К. с незамещенными *мезо*-положениями С-5 и С-15 характерны р-ции электроф. замещения, напр. дейтерирование, галогенирование, цианирование, нитрозирование по одному или неск. *мезо*-атомам. Для К., выделенных из прир. источников и содержащих Со, деметаллирование сопровождается расщеплением или значит. хим. модификацией макроцикла. Р-ции металлирования

СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КОРРИНОИДОВ (формула II)*

Соединение	R	R′	Обозначение
Кобириновая к-та	OH	OH	Cby
Кобировая к-та	NH_2	OH	
Кобиновая к-та	OH	$NHCH_2CH(OH)CH_3$	–
Кобинамид	NH_2	$NHCH_2CH(OH)CH_3$	CbI
Кобамид	NH_2		Cba
Кобаламин	NH_2		CbI

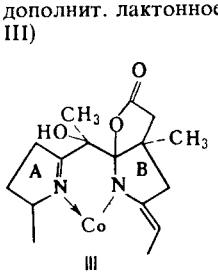
* R^{β} = OH R^{α} = H_2O (кроме кобаламина, в к-ром R^{α} 5,6-диметилбензимидазолил-β-D-рибофуранозид)

осуществляют обычно на синтетич. К. или на К., не содержащих Со, выделенных, напр , из микроорганизмов рода Chromatium. Так, действием солей разл. металлов на синтетич. 15-циано-1,2,2,7,7,12,12-гептаметилкорринийбромид м. б. получены соответствующие комплексы металлов, напр.:



Металлокомплексы с Zn и Cd менее устойчивы, чем К., содержащие в цикле металлы VIII группы.

Окислит -восстановит. превращения К , напр. под действием аскорбиновой к-ты, приводят к образованию гидроксилированных по атому С-5 производных, содержащих дополнит. лактонное кольцо (т. наз. желтые К., напр., ф-лы III)

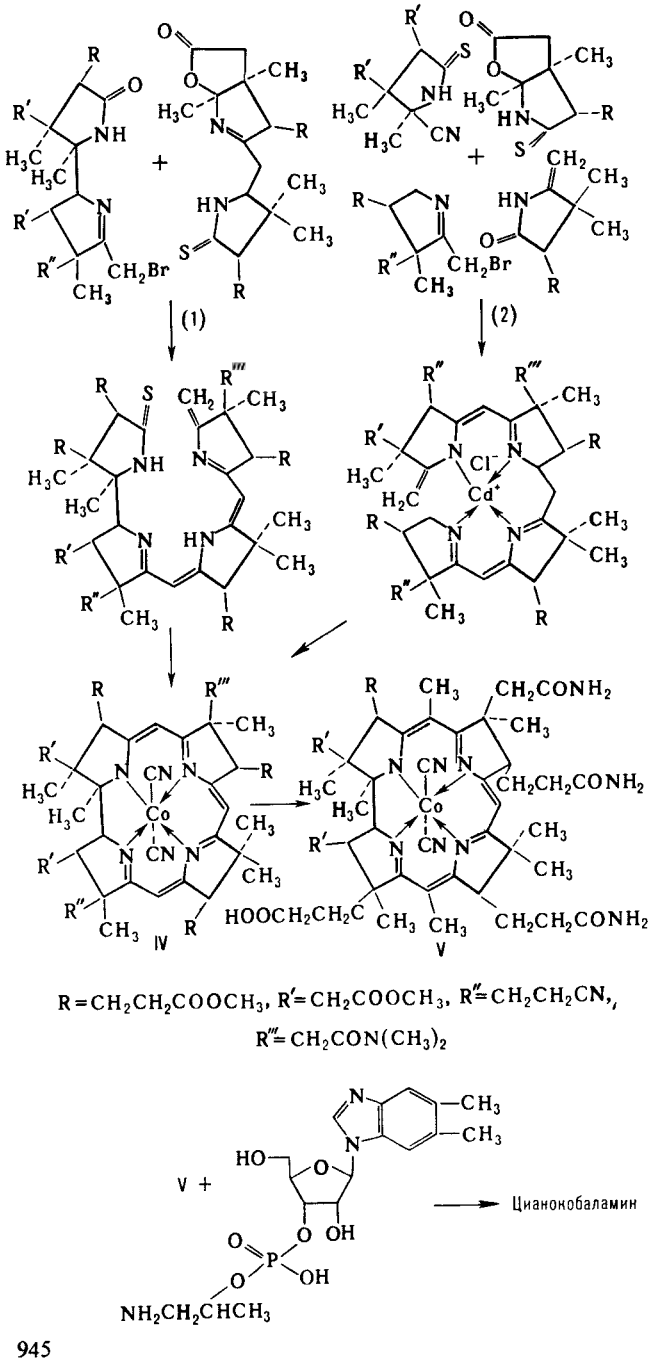


III

Характерные р-ции мн. К. связаны также с окислит.-восстановит. превращениями Со: $[Co^{III}] \rightleftarrows [Co^{II}] \rightleftarrows [Co^{I}]$. Восстановление протекает в условиях каталитич гидрирования, а также под действием ацетата Cr(III), $NaBH_4$, Zn в 10%-ном р-ре NH_4Cl, гликолевой к-ты, тиолов и др агентов. При этом форма, содержащая Co^{I}, обладает очень высокой нуклеофильностью и способна

вступать в р-цин с разл. электрофилами, образуя устойчивые при обычных условиях органокорриноиды, содержащие σ-связи Co—C. Особеиность этих соед. состоит в способности расщепляться как по гомолитич. механизму с образованием Co и своб. радикалов, так и по гетеролитич. механизму с образованием карбанионов, карбкатионов и К., содержащих соотв. Co^{II} и Co^{I}. Среди органокорриноидов важнейшее биол. зиачение имеют коферменты 5′-дезоксиаденозил- и β-метил-кобаламины. Биохим. механизм актнвации, единый для всех B_{12}- зависимых коферментов, состоит в гомолитич. расщеплении связи Co—C.

Синтез витамиина B_{12} осуществлен Р. Вудвордом и А. Эшенмозером в 1972. Общий план двух разработанных



R=$CH_2CH_2COOCH_3$, R′=CH_2COOCH_3, R″=CH_2CH_2CN,

R‴=$CH_2CON(CH_3)_2$

вариантов синтеза состоит в конденсации двух бис-пиррольных частей (р-ция 1) или в конденсации четырех пиррольных колец (2) с образованием соед. IV, из к-рого с помощью разл. р-ций с заместителями (гидролиз амидных групп, аммонолиз эфирных групп и др.) и метилированием корринового кольца получают дицианокобировую к-ту (V). Взаимод. последней с 3′-(2-изопропиламино)фосфатом 5,6-диметилбензимидазолил-β-D-рибофуранозида приводит к цианокобаламину – лек. форме витамина B_{12}.

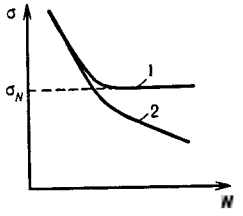
К., кроме разл. форм витамина B_{12}, в т. ч. кобамидные коферменты, находят применение в качестве лек. препаратов анаболич. действия.

Лит Хилл Х А О, в кн Неорганическая биохимия, пер с англ, т 2, М, 1978, с 523-98, Юркевич А М, Рудакова И П, Структура, свойства и механизм действия кобаламиновых коферментов Итоги науки и техники Сер Биоорганическая химия, т 5, М, 1985, B_{12}, ed by D Dolphin, v. 1-2, N – Y., 1982

А М Юркевич

КОРРОЗИО́ННАЯ УСТА́ЛОСТЬ, проявляется при одновременном воздействии на металл циклич. (знакоперемеиных) напряженнй и коррозионных сред; одна из наиб. часто встречающихся разновидностей *коррозии под напряжением*.

Характеризуется понижением предела выносливости металла (макс. напряжения, при к-ром еще не происходит разрушения металла прн воздействии установленного числа циклов зиакопеременной нагрузки, или базы испытания). Кривая усталости металла в коррозиоиной среде (см. рис.) по мере увеличеиия числа циклов непрерывно понижается, в отличие от кривой усталости на воздухе, к-рая имеет горизонтальный участок, соответствующий пределу выносливости. Т. обр., К. у. характернзуется отсутствнем истиного предела выносливости и определяется т. наз. условным пределом выносливостн при заданной базе испытания.



Кривые усталости металла на воздухе (1) и в коррознонной среде (2), σ напряженне, N - число циклов нагружения, σ_N – предел выносливости на воздухе

Обычные конструкц. стали прн базе испытаиия $2 \cdot 10^7$ циклов снижают предел выносливости в условиях атм. коррозии до 20%, в пресной воде вдвое, в морской воде вчетверо по сравнению с пределом выносливостн на воздухе (сухом). Нержавеющие стали, как правило, имеют более высокую коррозионио-усталостную прочность. Обычно чем прочнее сталь, тем сильнее снижается ее предел выносливости в коррозионной среде; для стали с пределом прочности в 1000 МПа он оказывается таким же, как для стали с пределом прочности в 400 МПа. Т. обр., для углеродистых и низколегир. сталей пропадают преимущества закалениой и отпущенной стали по сравнению с отожженной. В процессе К. у. в металле развиваются трещины, пронизывающие кристаллиты (зерна). Повреждению подвержены в большей или меньшей степени все конструкц. сплавы на основе Fe, Al, Ni, Cu и др. металлов. Причины К. у. – локализация электрохим. анодных процессов (при коррозиии в р-рах электролнтов) и хим. процессов (при газовой коррозии) на участках концентрации мех. напряжений (поры, трещины, скопления вакансий, дислокаций и т. п.). Интенсивность этих процессов зависит от агрессивности коррозионной среды, т-ры, pH, кол-ва легирующих примесей и условий иагружения.

Одна из особенностей К. у. углеродистых и низколегир. сталей – повышение условного предела выносливости по мере увеличения размера деталей (при испытаниях на воздухе наблюдается обратная закономерность). Эта инверсия «масштабного фактора» наиб. заметна при увеличении диаметра образцов до 50-60 мм. Для хромоникелевых аустенитных сталей 18% Cr – 10% Ni, для к-рых на воздухе масштабный эффект четко проявляется, в коррозионных средах инверсия масштабного фактора ие обнаружеиа, что

связано, по-видимому, со склонностью стали к щелевой коррозии в трещинах. Образцы диаметром 20 мм из стали типа 18% Cr–10% Ni имеют условный предел выносливости на 20–40% ниже, чем образцы диаметром 5 мм.

Увеличение частоты нагружения интенсифицирует влияние среды, причем для образцов с порами, трещинами и др. концентраторами напряжений больше, чем для гладких, а для закалеиных больше, чем для отожженных. Это наблюдается и для образцов с жестко напрессованными втулками, т. е. в случае проявления фретинг-коррозии (коррозии при трении в условиях малых смещений). Изучение кинетики коррозионно-усталостного разрушения позволяет прогнозировать работоспособность деталей.

Защита от коррозионно-усталостных разрушений состоит в применении катодной и протекторной защиты (см. *Электрохимическая защита*), нанесении анодных покрытий Zn, Al и Cd. Эти способы более эффективны, если они сочетаются с поверхностной обработкой (наклеп дробью, обкатка роликами, поверхностная закалка токамн высокой частоты), при к-рой создаются благоприятные остаточные напряжения сжатия.

Лит.: Карпенко Г. В., Прочность стали в коррозионной среде, М. - К., 1963; Похмурский В. И., в сб.: Коррозионная усталость металлов, К., 1982.

А. В. Рябченков.

КОРРОЗИОННОСТО́ЙКИЕ МАТЕРИА́ЛЫ, обладают повыш. стойкостью к коррозии; применяются для изготовления деталей, узлов, аппаратов и конструкций, работающих в коррозионноактивиых средах без дополнит. мер защиты от коррозии.

К К. м. относят собственно К. м., а также антикоррозионные материалы. В зависимости от природы материала К. м. подразделяют на металлич. и неметаллические. Последние используют в качестве конструкционных, футеровочных, обкладочных и прослоечных материалов, лакокрасочных покрытий и композиций (см. *Химически стойкие материалы*).

К металлич. К. м. относят коррозионностойкие сплавы, биметаллич. материалы, композиц. материалы с металлич. матрицей.

Коррозионностойкие сплавы. Их коррозионная стойкость зависит от хим. состава и структуры, наличия мех. напряжений, состояния пов-сти, агрессивности и условий воздействия внеш. среды, наличия контактов с др. материалами, а также конструкц. особеиностей изделий (см. *Коррозия металлов*).

Сплавы на основе железа. Само железо стойко к коррозии лишь в р-рах щелочей. Повышения стойкости добиваются с помощью легирования разл. элементами (см. *Железа сплавы*). К коррозионностойким сталям относят хромистые, хромоникелевые, хромомарганцевоникелевые и хромомарганцевые. Их стойкость в разл. средах определяется структурой, а также св-вами образующихся пассивирующих поверхностных слоев (см. *Пассивность металлов*). При нарушении пассивирующей пленки в нейтральных и кислых р-рах хлоридов возникает питтинговая, щелевая и язвенная коррозия, а при т-рах больше 80 °С – коррозионное растрескиваиие. Для предупреждения структурно-избирательных видов коррозии (межкристаллитная, ножевая) стали дополнительно легируют Ti или Nb, а также снижают содержание в них С до 0,02%.

Хромистые стали, содержащие 13% Cr, при комнатной т-ре устойчивы на воздухе в слабых р-рах к-т и р-рах солей (кроме хлоридов). В р-рах хлоридов, включая морскую воду (особенно при повыш. т-рах), подвергаются язвенной и щелевой коррозии, а также коррозионному растрескиванию. Стали с содержанием Cr 17 20% устойчивы в 65%-ной HNO_3 до 50 °С, с содержанием 25–28% – в горячих конц. р-рах щелочей. Хромистые стали с содержанием С < 0,01% (суперферриты) обладают высокой стойкостью против всех видов коррозии в горячих р-рах хлоридов. Для изготовления паровой и водяной арматуры, насосов, штоков, валов, компрессоров, деталей турбин применяют, как правило, мартенситные хромистые стали; для отделки автомобилей, деталей бытовой техники и аппаратуры в пищ. пром-сти – ферритные.

Аустенитные хромоникелевые стали стойки на воздухе, в р-рах H_2SO_4, HNO_3 и их смесях, H_3PO_4, ряда орг. к-т, NH_3, щелочей (при умеренных т-рах), при контакте с пищ. продуктами. Галогеиы в присут. влаги вызывают местные виды коррозии. Легирование хромоникелевых сталей Mo (2–3%) повышает устойчивость против язвенной коррозии, легирование Ti, Nb и термич. обработка – против межкристаллитной коррозии. Стали, содержащие 28–32% С и 40–45% Ni, устойчивы против язвенной коррозии и коррозионного растрескивания. Примеияют хромоникелевые сплавы для создания хим. аппаратов и оборудования, в энергомашиностроении, нефтехим., целлюлозно-бум., пищ. пром-сти, судостроении, медицине, бытовой технике.

Хромомарганцевые и хромоникельмарганцевые стали, легированные 6% Ni, обладают стойкостью на воздухе в окислит. и нейтральных средах. Используются для изготовления хим. аппаратуры, емкостей, теплообменников, трубопроводов, оборудования для пищ. пром-сти и произ-ва минер. удобрений, в бытовых приборах и т. п.

Серые чугуны, содержапцие 5–10% Si и 5,5–7,0% Al, стойкн к окислению до т-ры 850 °С (жаростойки). Никелькремнистые чугуны (13–20% Ni, 5–7% Si) устойчивы в горячих р-рах щелочей; никельмедистые (12–15% Ni, 5–8% Cu) – в р-рах H_2SO_4, HCl, прир. водах; аустенитные хромистые и хромоникелевые с шаровидным графитом – в окислит. и нейтральных средах, морской воде. Жаростойкостью обладают белые высококремнистые чугуны (14–18% Si); они устойчивы также в холодных р-рах H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, HCl, орг. к-тах (при повыш. т-рах).

Медь и ее сплавы. Медь обладает высокой коррозионной стойкостью в атмосфере, р-рах солей, пресной и морской воде при небольших скоростях ее движения, к-тах, не являющихся окислителями, и ряде орг. соединений. При скоростях движения морской воды более 1 м/с Cu подвергается струевой коррозии.

Латуни более стойки в потоке морской воды, чем Cu, поэтому широко применяются для изготовления деталей трубопроводов, насосов, арматуры и теплообмениого оборудования, охлаждаемого пресной и морской водой, судовых гребных винтов. Виды коррозии латуней, ограничивающие их пром. применение, – обесцинкование в р-рах хлоридов и коррозионное растрескивание в аммиачных средах. α-Латуни, легированные As (ок. 0,04%), не подвержены обесцинкованию в большинстве сред. Алюминиевые латуни обладают повыш. стойкостью против струевой коррозии. См. также *Меди сплавы*.

Оловянные бронзы, содержащие 8–10% Sn, стойки в р-рах солей, потоке морской воды, разбавленных к-тах, ряде орг. к-т; не подвергаются струевой и язвенной коррозии. Широко применяются для изготовления деталей узлов трения, арматуры, насосов и теплообменного оборудования (см. *Бронзы*).

Алюминиевые бронзы, отличаясь высокой прочностью, характеризуются коррозионной стойкостью в р-рах солей, окислит. средах, потоке пресной и морской воды. При содержании в них Al > 9,2% в морской воде происходит обезалюминивание; для высокопрочных бронз возможно коррозионное растрескивание. Используются для изготовления деталей в судовом машиностроении.

Кремнистые бронзы по коррозионным св-вам близки к алюминиевым бронзам. Бериллиевая бронза – хороший материал для пружин и мембран, работающих в р-рах солей.

Медноникелевые сплавы, содержащие 5–10% Ni или 30% Ni и 1,2–1,5% Fe (мельхиор), обладают стойкостью к струевой коррозии, хотя при значит. скорости движения воды в местах турбулизацин потока возникает местная струевая коррозия. Применяются при изготовлении трубопроводов для морской воды, трубок морских теплообменников, судовых конденсаторов и др.

Алюминий и его сплавы. Наиб. стойкостью обладает чистый Al, к-рый устойчив в средах с pH 3–9. Его коррозионная стойкость определяется св-вами защитиой

оксидиой пленки. Сплавы Al с др. металлами весьма стойки иа воздухе, в нейтральных и слабокислых р-рах солей, окислит. средах и слабых к-тах. Ионы галогенов, разрушая защитную пленку сплава Al, вызывают щелевую язвенную коррозию, особенно при повыш. т-рах. Для высокопрочных сплавов Al (предел текучести больше 400 МПа/мм^2) возможно коррозионное растрескивание в р-рах хлоридов. Стойкость Al и его сплавов снижается при контакте с Cu, Fe, Ni, Ag, Pt. Наиб. применимы для работы в агрессивных средах сплавы Al–Mg и Al–Mg–Zn, стойкость к-рых при большей прочности такая же, как у Al. Высокой коррозионной стойкостью и жаропрочностью отличаются спеченные алюминиевые сплавы САП и САС (см. *Алюминия сплавы*).

Титан и его сплавы. Коррозионная стойкость Ti и его сплавов определяется способностью пассивироваться в окислит. и нейтральных средах с образованием оксидной пленки. Они обладают высокой стойкостью к действию окислит. к-т и щелочей (до 20%-ной концентрации). Отличит. особенность – высокая стойкость в р-рах хлоридов до 110–120 °С. Титан не склонен к коррозионному растрескиванию в большинстве известных сред, кроме дымящей HNO_3 и N_2O_4; сплавы Ti–Al, содержащие более 5% Al, подвергаются этому виду коррозии в р-рах хлоридов лишь при наличии надрезов, трещин и т. п. Двухфазные ($\alpha + \beta$) и β-сплавы Ti также менее чувствительны к коррозионному растрескиванию (см. *Титана сплавы*). Стойкость сплавов в к-тах повышается легированием Pd и Ni, стойкость к растрескиванию – легированием Mo и V.

Никель и его сплавы. Никель пассивируется в окислит. средах; устойчив на холоду в атмосфере, прир. водах, р-рах мн. солей, 15%-ной HCl, 70%-ной H_2SO_4, ряде орг. к-т. Часто входит в состав антикоррозионных покрытий. Сплавы Ni, напр. хастеллои, весьма стойки в к-тах, не являющихся окислителями, нихромы – жаропрочны и жаростойки. Никель и его сплавы – осн. конструкц. материалы в процессах с участием фтора и неорг. фторидов. Используют в хим., нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бум. и пищ. пром-сти, энергетике.

Биметаллические материалы. Состоят из двух (иногда более) разнородных, прочно соединенных между собой металлов или сплавов. Их коррозионная стойкость определяется св-вами защитного (плакирующего) слоя. Примерами таких материалов могут служить биметаллы медь – сталь, нержавеющая сталь – конструкционная сталь, титан – сталь. Применяют их обычно для изготовления труб, листов и плит, работающих в условиях агрессивных сред. Известны также биметаллы хромистая – хромоникелевая сталь и трнметаллы хромистая – хромоникелевая – конструкционная сталь, в к-рых наружный плакирующий слой выполняет роль долгоживущего протектора для слоя хромоникелевой стали.

Композиционные материалы с металлической матрицей. К ним относят преим. сплавы Ni, Ti и Al, упрочненные нитевидными кристаллами Al_2O_3, B, C, карбидами B и Si, непрерывными волокнами (или проволокой) Mo или W (см. *Композиционные материалы*). Коррозионная стойкость таких материалов определяется св-вами матрицы. Их преимущество перед сплавами – высокое сопротивление развитию трещин. При применении таких материалов необходима защита торцов изделий из них от контакта с агрессивной средой. Композиц. материалы на основе направленно-кристаллизованных эвтектич. сплавов Fe, Ni и Co с Si и др. элементами обладают повыш. жаропрочностью и жаростойкостью.

Антикоррозионные материалы. Повышают коррозионную стойкость металла-основы; применяют их в виде защитных или защитно-декоративных покрытий, а также в качестве легирующих добавок к коррозионностойким сплавам. Защитные св-ва таких материалов зависят от их пористости и взаимод. металла-основы, металла-покрытия и коррозионной среды (см. *Защита от коррозии*). Металлич. покрытия защищают сталь по принципу протекторной защиты (покрытия из Al, Zn, Cd) или путем предотвращения контакта коррозионной среды со сталью (покрытия из Cu, Ni, Cr, Ag, Au, Cu–Ni–Cr). Методы нанесения металлич. покрытий: погружение изделия в расплав данного металла (горячие покрытия), металлизация (в т. ч. диффузионное насыщение и *напыление вакуумное*), взрыв, имплантирование, *химическое осаждение из газовой фазы*, электролиз (гальванич. покрытия) из р-ров электролитов и расплавов солей (см. *Гальванотехника, Электроосаждение*).

Антикоррозионные металлич. материалы могут также использоваться при изготовлении элементов систем электрохим. защиты (катоды, аноды и др.). Сплавы Zn, Al, Mn с разл. легирующими элементами применяют в качестве материалов протекторов (анодов), защищающих от коррозии стальные конструкции. При использовании для защиты внеш. тока материалами для вспомогат. электродов (катодов или анодов) служат титан с платиновым покрытием, железокремнистые сплавы и графит.

К неметаллич. антикоррозионным покрытиям относятся стекло, стеклоэмали, оксиды Al, Mg и Ti и др. Стеклоэмали на поверхность стальных, чугунных, алюминиевых и др. изделий наносят одним или неск. слоями с послед. спеканием и оплавлением (см. *Эмали*); оксидные пассивные пленки – хим. и электрохим. способами. Равномерные сплошные плотные покрытия, обладающие высокой адгезией к металлу, способствуют повышению прочности, твердости и износостойкости материала-основы.

Лит. Туфанов Д. Г., Коррозионная стойкость нержавеющих сталей и чистых металлов, 3 изд., М., 1973, Воробьева Г. Я., Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств, 2 изд., М., 1975, Жук Н. П., Курс теории коррозии и защиты металлов, М., 1976; Ульянин Е. А., Коррозионностойкие стали и сплавы, справочник, М., 1980, Коррозия. Справочник, пер. с англ., М., 1981

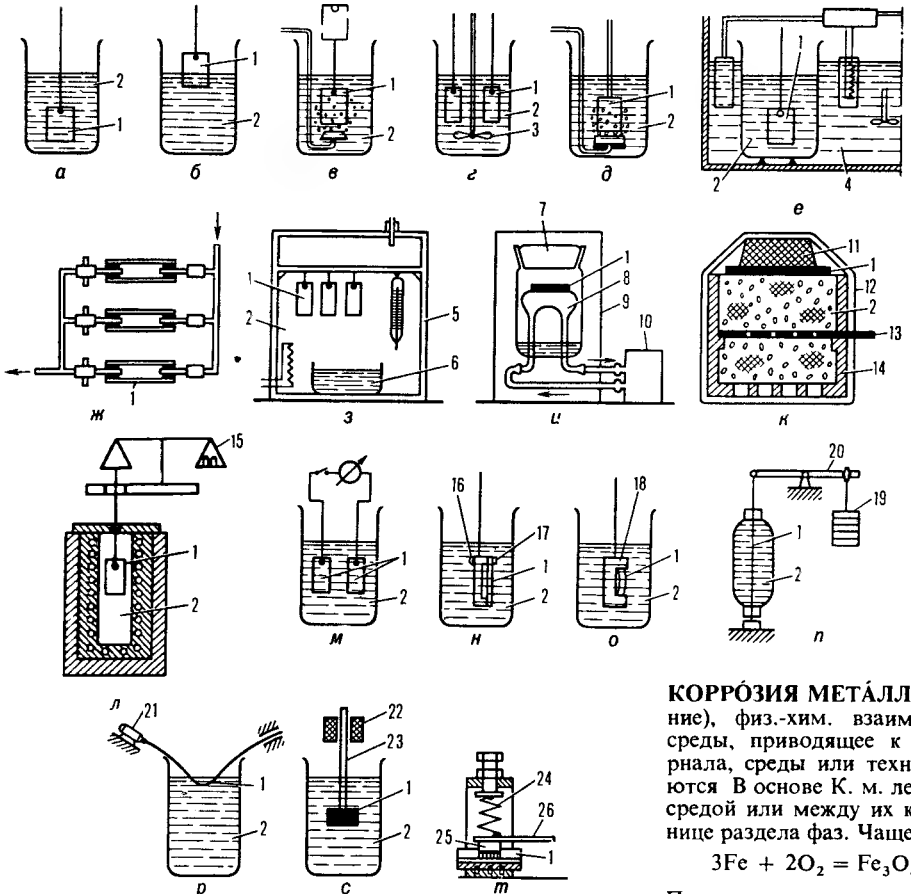
И. А. Степанов

КОРРОЗИО́ННЫЕ ИСПЫТА́НИЯ, проводятся для определения скорости и типа коррозии металлов и сплавов, а также для установления состава и св-в продуктов коррозии, эффективности защитных покрытий, смазок, ингибиторов и др. ср-в *защиты от коррозии*. К. и. позволяют устанавливать взаимосвязи между структурой, способом изготовления, технологией обработки металла или сплава, характеристиками среды (ее составом, т-рой, скоростью движения и др.) и коррозионной стойкостью материала.

Различают эксплуатац., натурные и лаб. К. и. При эксплуатац. К. и. наблюдают за поведением реальных машин, агрегатов или деталей во время работы. Эти испытания длительны и, как правило, дополняются лаб. определениями характера и глубины коррозионных поражений.

Натурные К. и. проводят в естеств. средах (атмосфера, почва, морская или речная вода) на спец. коррозионных станциях, расположенных в разл. климатич. зонах. Атм. коррозионные станции представляют собой наземные огороженные площадки, на к-рых размещают стенды с образцами; морские – обычно плавающие понтоны с рамами для крепления образцов; почвенные – площадки, где образцы закапывают в грунт.

Лаб. К. и. проводят в искусственно создаваемых и контролируемых условиях. Их преимущество – возможность строгого контроля отд. факторов, относящихся как к металлу, так и к среде, а также относит. дешевизна. Среди лаб. К. и. (см. рис.) наиб. важными являются т. наз. ускоренные К. и., в к-рых создаются условия, вызывающие быстрое коррозионное разрушение вследствие увеличения агрессивности среды. При выборе этих условий руководствуются осн. правилом – механизм коррозии не должен изменяться. Ускорение коррозии достигается соответствующим воздействием на фактор, контролирующий процесс, напр. увеличением подвода деполяризатора, содержания в среде агрессивных в-в. Осн. среды для лабораторных К. и. – электролиты, влажная атмосфера, содержащая или не содержащая коррозионноактивные в-ва (NaCl, SO_2, CO_2 и т. п.), без конденсации или с периодич. конденсацией влаги; газовые среды с повыш. т-рой; почвы, нефтепродукты, расплавл. соли, жидкие металлы;



Схематич изображение методов лабораторных коррозионных испытаний при полном погружении образца в электролит (*а*), частичном погружении (*б*), периодич погружении (*в*), с размешиванием (*г*), с аэрацией (*д*), при термостатировании (*е*), в движущемся электролите (*ж*), во влажной атмосфере (*з*), во влажной атмосфере с периодич конденсацией (*и*), в почве (*к*), в газовой среде с повыш т-рой (*л*), на контактную коррозию (*м*), на щелевую коррозию (*н*), на коррозию под напряжением с постоянной деформацией и постоянной нагрузкой (*о* и *п* соотв.), на коррозионную усталость (*р*), на кавитацию (*с*), на коррозию при трении или фреттинг-коррозию (*т*) 1 образец, 2 коррозионная среда, 3 - мешалка, 4 термостатирующая жидкость, 5 - камера, 6 - сосуд с водой, 7 - крышка, 8 - полая подставка с циркулирующей охлаждающей водой 9 термостат, 10 - термостат для подвода охлаждающей воды, 11 и 12 резиновые пробка и лента, 13 перфорир катод, 14 плексигласовый цилиндр с отверстиями в дне, 15 весы 16 плексигласовая накладка для создания щели, 17 винт, 18 скоба из изолирующего материала, 19 груз, 20 рычаг, 21 двигатель, 22 магнитострикционный вибратор с сердечником 23, 24 пружина, 25 неподвижный образец, 26 шатун к кривошипу

соответствующие установки схематически представлены на рисунке

При К и изменение скорости коррозии определяют по след признакам: потеря или увеличение массы образца; кол-во выделившегося водорода или поглощенного кислорода; время до появления первого коррозионного очага, кол-во появившихся очагов коррозии за период испытания, измененне электрич. сопротивлення образца; кол-во металла, перешедшего в р-р; изменение мех. св-в материала после коррозии (предела прочности и относит. удлинения), изменение отражат. способности пов-сти образца Если коррозия происходит по электрохим. механизму, в К и используют измерение электродных потенциалов, снятие поляризац. кривых гальваностатич. или потенциостатич методами. Последний метод получил наиб. распространение, особенно для исследования металлов и сплавов, способных переходить в пассивное состоянне (см. *Пассивность металлов*). При изучении контактной коррозии измеряют изменение поляризац. сопротивления пáры, состоящей из разнородных металлов. *Импедансные методы* К. и. основаны на измерении сопротивления и емкости электрич. цепи с образцом и для установления склонности к локальной коррозии используются в условнях снятия кривых заряжения

При хим. коррозии осн. критерии в К. и.- изменение внеш. вида образца, его массы и мех. св-в.

Лит Розенфельд И Л, Жигалова К А, Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов, М, 1966, Фрейман Л И, Макаров В А, Брыксин И Е, Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите, Л, 1972, Новые методы исследования коррозии металлов, М, 1973, Карякина М И, Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий, М, 1977, Фокин М Н, Жигалова К А, Методы коррозионных испытаний металлов, М, 1986, Localized corrosion, Houston (Texas), 1974.

М Н Фокин

КОРРО́ЗИЯ МЕТА́ЛЛОВ (от позднелат. corrosio - разъедание), физ.-хим. взаимодействие металлич. материала и среды, приводящее к ухудшению эксплуатац. св-в материала, среды или техн. системы, частями к-рой они являются В основе К. м. лежит хим. р-ция между материалом и средой или между их компонентами, протекающая на границе раздела фаз. Чаще всего это - окисление металла, напр.

$$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4; \qquad Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

По стехиометрии такие р-ции довольно просты, но по механизму они относятся к наиб. сложным гетерог. р-циям. Иногда при К. м. происходит и восстановление нек-рых компонентов материала; напр., при высоких давлениях и т-рах карбиды восстанавливаются в стали проникающим водородом. К К. м. нередко относят также нек-рые случаи их растворения в жидких металлах (напр., растворение сталей в жидкометаллич. теплоносителях ядерных реакторов).

К. м.- самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса системы конструкц. материал среда. Для р-ций К. м. изменения энергии Гиббса по порядку величины таковы же, как и для самопроизвольно протекающих хим. р-ций. Термоднамич. нестабильность системы конструкц металл - среда является причиной шнрокой распространенности К. м. во всех отраслях техникн. Нормальная эксплуатация оборудования, коммуникаций, транспортных средств н т. п. часто возможна лишь при достаточном замедлении К. м., достигаемом при помощи многообразных способов и средств *защиты от коррозии*. Изменением состава материала или среды или созданием особых условий можно добиться того, что К. м. самотормозится из-за образования поверхностных защитных слоев (см. *Пассивность металлов, Ингибиторы коррозии, Коррозионностойкие материалы*). На нек-рых металлах (Al, Ti и др.) защнтные слон в ряде сред образуются н без спец. мер.

Несмотря на успехи в борьбе с К. м., ее проблемы обостряются из-за непрерывного роста металлич. фонда и ужесточения условий эксплуатацин металлов. Это связано с использованием высокоагрессивных сред (хим. пром-сть, ядерная и геотермальная области энергетики, разработка шельфа и др.), повышением рабочих т-р, давления н скоростей потоков, загрязнением атмосферы SO_2 и др. прн-

месями и т. п. Новые конструкц. материалы нередко подвергаются малоизученным и трудно прогнозируемым коррозионным разрушениям. Повышаются экологич. требования к средствам и технологиям защиты от коррозии; становится менее доступным сырье для произ-ва ряда коррозионностойких материалов. В итоге возрастают как безвозвратные потери металла, стоимость к-рых входит в прямые убытки от К. м., так и затраты на защиту от коррозии. Однако наиб. велики косвенные убытки от К. м., связанные с простоями и снижением фондоотдачи, потерями и ухудшением качества продукции, авариями и т. п. В сумме косвенные и прямые убытки от К. м. и затраты на защиту [в соотношении примерно (3–4):1:1] в промышленно развитых странах достигают 4% национального дохода и более.

Механизм К. м. определяется прежде всего типом агрессивной среды. В сухих окислит. газах при повыш. т-рах на пов-сти большинства конструкц. металлов образуется слой твердых продуктов коррозии (окалина). При условии сплошности этого слоя скорость К. м. чаще всего лимитируется диффузией через него ионов металла к границе слой–газ или окислителя (напр., O^{2-}) к границе слой–металл (подробнее см. *Газовая коррозия*).

Иной механизм имеет очень распространенная К. м. в электролитич. средах – р-рах электролитов (в т. ч. в виде тонких пленок на пов-сти металла), пропитанных электролитами пористых и капиллярно-пористых телах (почвы, бетоны, нек-рые изоляц. материалы, рыхлые отложения и др.), а также в расплавах электролитов. В таких средах суммарный процесс К. м. можно записать в виде р-ции:

$$M + Ox = M^{z+} + Red, \qquad (1)$$

где M – металл, Ox – частица окислителя, Red – его восстановл. форма (Ox имеет заряд $+ze$ или Red – заряд $-ze$); здесь для упрощения принято равенство всех стехиометрич. коэффициентов. В преобладающем большинстве случаев р-ция (1) протекает по т. наз. электрохим. механизму: атом M и частица Ox непосредственно не контактируют, передача электронов от M к Ox происходит через зону проводимости M (рис. 1, *а*). Т. обр., процесс (1) фактически состоит из двух р-ций: *анодного растворения* металла и катодного восстановления окислителя:

$$M = M^{z+} + ze, \qquad (1а)$$

$$Ox + ze = Red. \qquad (1б)$$

Скорость каждой из р-ций м. б. определена соответствующим кинетич. ур-нием (см. *Электрохимическая кинетика*) и в этом смысле они полностью независимы, но при совместном протекании р-ции связаны условием электронейтральности системы. В нек-рых случаях возможно влияние продуктов одной р-цни на скорость другой.

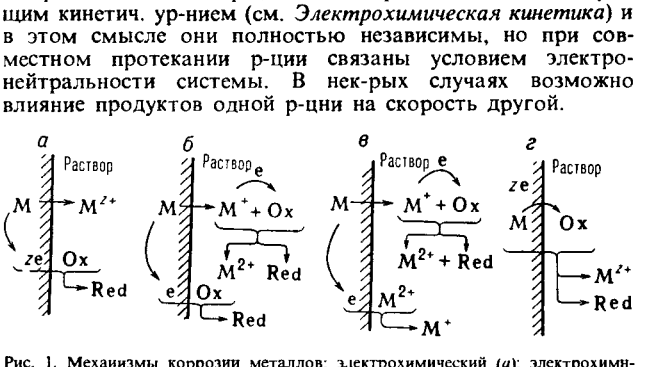


Рис. 1. Механизмы коррозии металлов: электрохимический (*а*); электрохимическо-химический (*б*); каталитический (*в*); предполагаемый хнмический (*г*). Для механизмов «*б*» и «*в*» принято зарядовое число $z = 2$.

В электролитич. среде с высокой электрич. проводимостью $\varkappa$ металлич. пов-сть можно рассматривать как эквипотенциальную, т. е. имеющую одинаковый во всех точках электродный потенциал E. Последний при стационарном протекании электрохим. К. м. принимает, как правило, определенное значение $E_{кор}$, при к-ром одинаковы скорости анодной и катодной р-ций, обычно выражаемые в единицах плотности тока и обозначаемые $i_а$ и $i_к$ соответственно. Потенциал $E_{кор}$ наз. потенциалом коррозии или стационарным потенциалом; соответствующая ему величина плотности тока

$$i_а = i_к = i_{кор} \qquad (2)$$

наз. скоростью или током коррозии. К. м. всегда необратимый процесс, поэтому значение $E_{кор}$ не м. б. определено на основании термодинамич. соотношений и вычисляется только из кинетич. ур-ний р-цнй (1а) и (1б). В общем случае значения $i_а$ и $i_к$ зависят от потенциала E экспоненциально; эти зависимости в упрощенной записи имеют вид:

$$i_а = k_а \exp(2{,}303E/b_а), \qquad (3а)$$

$$i_к = k_к c_{Ox} \exp(-2{,}303E/b_к), \qquad (3б)$$

где c_{Ox} концентрация окислителя Ox; $k_а$ и $k_к$ – эмпирич. постоянные при данной т-ре, к-рые, одиако, могут зависеть от состава среды ($k_к$ не зависит от c_{Ox}); $b_а$ и $b_к$ – постоянные Тафеля (см. *Тафеля уравнение*) для анодной и катодной р-ций соответственно. В координатах $E - \lg i$ зависимости (3а) и (3б) изображаются прямыми линиями (рис. 2, *А*), точке пересечения к-рых отвечают величины $E_{кор}$ и $i_{кор}$. При этом нз (3а) и (3б) следует:

$$E_{кор} = \frac{b_а b_к}{b_а + b_к} \lg(k_к k_а^{-1} c_{Ox}). \qquad (4)$$

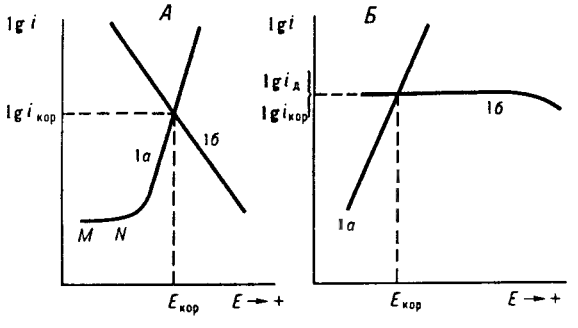


Рис. 2. Зависимость скорости i анодного растворения металла (1*а*) и катодного восстановления окислителя (1*б*) от электродного потенциала E при электрохим механизме коррозии. *А* катодный процесс протекает в истинно кинетич режиме. *Б* в режиме предельного диффузионного тока. $i_{кор}$ и $E_{кор}$ значения тока и потенциала коррозии соотв., $i_д$ – предельный диффузионный ток

Ур-ния (3а) и (3б) отражают, в частности, кинетику типичной для неокислит. кислых сред электрохим. К. м. с восстановлением H^+-ионов; в водных р-рах р-ция (1б) имеет вид: $2H_3O^+ + 2e = H_2 + 2H_2O$. Если для анодной р-ции выполняется ур-ние (3а), а скорость катодной р-ции полностью определяется диффузионным подводом Ox к пов-сти M, то величина $i_к$ максимальна в режиме предельного *диффузионного тока* $i_д$ (рис. 2, *Б*); в этом случае $i_к = i_д = i_{кор}$ и

$$E_{кор} = b_а \lg(i_д k_а^{-1}). \qquad (5)$$

Соотношение (5) характерно для распространенной в нейтральных и нек-рых др. средах электрохнм. коррозин с восстановлением растворенного кислорода, в водных р-рах р-ция (1б) имеет вид:

$$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-.$$

В большинстве случаев распределение на пов-сти металла точек мгновенного протекания р-ций (1а) и (1б) изменяется во времени статистически беспорядочно; соотв. средняя по времени скорость аиодной р-ции (а значит, и скорость К. м.) в любой точке пов-сти одинакова и совпадает со скоростью катодной р-ции (равномерная или сплошная К. м.). Гетерогенность металла или среды, разл. условия подвода окислителя

или отвода продуктов коррозии, не нарушая эквипотенциальности пов-сти (при высоких значениях $\varkappa$), могут приводить к возникновению на ней участков устойчивого предпочтительного протекания одной из р-ций – (1а) или (1б), в соответствии с локальными значениями $k_а$ и $b_а$, $k_к$, $b_к$ и c_{Ox} (или $i_д$). Для таких участков уже не выполняется равенство (2), т. е. $i_а \neq i_к$, а в предельном случае на одних участках со скоростью $i_а$ протекает практически только анодная р-ция, на других, со скоростью $i_к$, – только катодная. Требование электронейтральности системы приводит к условию: $i_а \Sigma S_а = i_к \Sigma S_к$, где $\Sigma S_а$ и $\Sigma S_к$ – суммарные площади «анодных» и «катодных» участков соответственно. Чем больше значения $i_к$ и $\Sigma S_к / \Sigma S_а$, тем интенсивнее локальное растворение металла на анодных участках (в отсутствие пассивации).

При возрастании такой предпочтит. локализации, как правило, возрастает опасность локальных коррозионных разрушений, к-рая в реальных условиях чаще всего превосходит опасность для системы равномерной К. м. Причины описанной локальной К. м. многообразны: различия в составе зерна металла в объеме и на границе, концентрациях мех. напряжений, микровключения, разная природа контактирующих металлов, диффузионная неравнодоступность участков пов-сти и др. Участки пов-сти металла, на к-рых наблюдаются повыш. значения $i_а$, м. б. макро- или микроскопическими. Первые наблюдаются обычно при контактной коррозии в месте соед. разнородных металлов, при щелевой коррозии (внутрищелевая пов-сть – анод. открытая – катод), на поздних стадиях *питтинговой коррозии* (питтинги в виде крупных язв); вторые – при *межкристаллитной коррозии* и на ранних стадиях питтинговой коррозии. Рост коррозионных трещин (см. *Коррозия под напряжением*) в ряде случаев объясняют тем, что анодный процесс локализуется в вершине (острие) трещин.

В электролитич. среде с малой электрич. проводимостью $\varkappa$ за счет неоднородности металла или среды протяженная металлич. пов-сть м. б. неэквипотенциальной, т. е. для такой пов-сти характерно не одно значение $E_{кор}$, а нек-рое распределение потенциала. За исключением простейших по своей геометрии систем, теоретич. построение распределений потенциала и токов $i_а$ и $i_к$ при постоянстве $\varkappa$ требует решения дифференц. ур-ния Лапласа с разл. краевыми условиями. Однако кинетич. закономерности электрохим. К. м. и для такой пов-сти остаются справедливыми. Искомые распределения потенциала м. б. найдены указанным способом лишь при известных для каждого участка пов-сти значениях $k_а$ и $b_а$, $k_к$, $b_к$ и c_{Ox} (или $i_д$).

Осн. электрохим. механизм К. м., выражаемый ур-ниями (1а) и (1б), может иметь варианты. Р-ция (1а) при $z \geqslant 2$ может протекать через одноэлектронные стадии, напр. при $z = 2$:

$$M = M^+ + e, \qquad (6а)$$

$$M^+ = M^{2+} + e. \qquad (6б)$$

Катион промежут. валентности M^+ в нек-рых случаях настолько устойчив, что может вступать в хим. р-цию

$$2M^+ + Ox = 2M^{2+} + Red \qquad (7)$$

прежде, чем успевает произойти его электрохим. анодное доокисление по р-ции (6б). Если при этом одновременно протекает р-ция (1б), реализуется т. наз. электрохимическо-хим. механизм, при к-ром К. м. обусловлена электрохим. р-циями (6а) и (6б) и хим. р-цией (7) (рис. 1, *б*). Если на металлич. пов-сти вместо окислителя Ox, к-рый из-за р-ции (7) не достигает ее, восстанавливаются катионы M^{2+} ($M^{2+} + e = M^+$, рис. 1, *в*), осуществляется т. наз. каталитич. механизм К. м., при к-ром M^+ играет роль катализатора р-ции (1). Эти варианты электрохим. механизма возможны в водных средах, но м. б. наиболее существенными при К. м. в орг. средах. Для таких сред, обычно характеризующихся малыми значениями $\varkappa$, ранее считалось обязательным протекание К. м. по т. наз. хим. механизму, когда передача всех z электронов от М к Ox происходит непосредственно, в одном элементарном акте (рис. 1, *г*). В действительности же для электрохим. К. м. объемная величина $\varkappa$ не имеет принципиального значения, по этому механизму протекает К. м. во многих малоэлектропроводных орг. средах; возможность хим. механизма сейчас допускают лишь для р-ров на основе неполярных р-рителей. В то же время в электропроводных водных р-рах (кислых и слабокислых) для ряда металлов при электродных потенциалах более отрицательных, чем $E_{кор}$ (а при повыш. т-рах – и вблизи $E_{кор}$), скорость растворения не зависит от E (участок MN на кривой *а*, рис. 2), причем этот эксперим. факт не м. б. объяснен диффузионными ограничениями. Одной из возможных причин его существования считают протекание р-ции (1) по хим. механизму.

Классификация К. м. определяется конкретными особенностями среды и условиями протекания процесса (подводом окислителя, агрегатным состоянием и отводом продуктов коррозии, возможностью пассивации металла и др.). Обычно выделяют К. м. в природных средах – *атмосферную коррозию*, *морскую коррозию*, *подземную коррозию*, *биокоррозию*; нередко особо рассматривают К. м. в пресных водах (речных и озерных), геотермальных, пластовых, шахтных и др. Еще более многообразны виды К. м. в техн. средах, различают К. м. в к-тах (неокислительных и окислительных), щелочах, орг. средах (напр., смазочно-охлаждающих жидкостях, маслах, пищ. продуктах и др.), бетоне, расплавах солей, оборотных и сточных водах и др. По условиям протекания наряду с контактной и щелевой К. м. выделяют коррозию по ватерлинии, коррозию в зонах обрызгивания, переменного смачивания, конденсации кислых паров; радиационную К. м., коррозию при теплопередаче, коррозию блуждающими токами и др. Особую группу образуют коррозионномех. разрушения, в к-рую входят помимо коррозионного растрескивания и коррозионной усталости *фреттинг-коррозия*, водородное охрупчивание, эрозионная коррозия (в пульпах и суспензиях с истирающими твердыми частицами), кавитационная коррозия (при одноврем. воздействии агрессивной среды и кавитации). В общем случае воздействие агрессивной среды и мех. факторов на разрушение неаддитивно. Напр., при эрозионной К. м. потери металла вследствие разрушения защитной пленки м. б. намного больше суммы потерь от эрозии и К. м. по отдельности.

Часто К. м. классифицируют также по отдельным металлам и их группам, по конкретным отраслям, произ-вам и объектам.

Коррозией часто наз. также происходящие при взаимод. со средами процессы разрушения неметаллич. материалов – полупроводников, бетона, полимеров, стеклопластиков и др. Представления о К. м., коррозионностойких материалах и защите от коррозии, *коррозионных испытаниях*, проводимых при разработках и выборе материалов и ср-в защиты, выделяются в самостоят. научно-техн. дисциплину – химическое сопротивление материалов.

Лит. Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов М. А., Коррозия и защита металлов, М., 1981; Коррозия. Справочник, под ред. Л. Л. Шрайера, пер. с англ., М., 1981; Кеше Г., Коррозия металлов, пер. с нем., М., 1984; Колотыркин Я. М., Металл и коррозия, М., 1985; Томашов Н. Д., Чернова Г. П., Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы, М., 1986.

Л. И. Фрейман

КОРРО́ЗИЯ ПОД НАПРЯЖЕ́НИЕМ, коррозия металлич. материала при одноврем. воздействии коррозионной среды и мех. напряжений. Мерой устойчивости материала к К. п. н. является коррозионномех. прочность, определяемая как предел допустимых статич. или циклич. напряжений в металле на выбранной базе испытаний по времени (тыс. ч) или по числу циклов нагружения (10^3 – 10^6). Скорость коррозии, определяемая по потере массы металла, с ростом напряжений увеличивается несущественно. Осн. виды разрушения – коррозионноусталостное растрескивание при циклич. нагружении (см. *Коррозионная усталость*) и коррозионное растрескивание под действием статич. растя-

гивающих напряжений (КРН), к-рому посвящена данная статья.

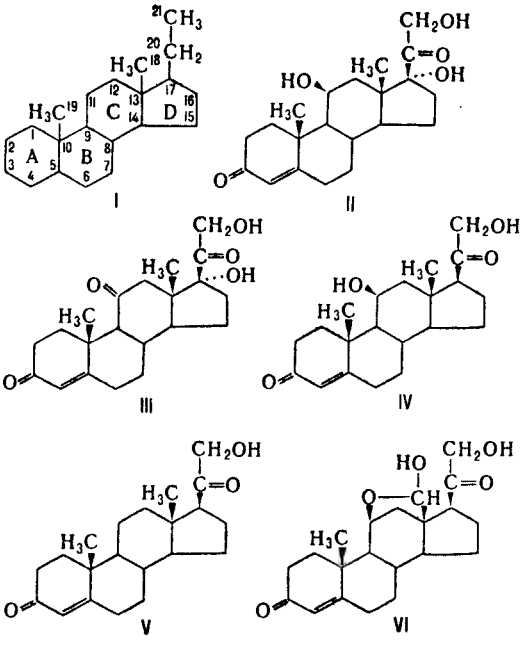
КРН, подобно хрупкому разрушению, происходит практически без пластич. деформации макрообъемов металла. Непременное условие КРН локализация коррозионного процесса на наиб. напряженных местах пов-сти, дефектах поверхностной структуры металла. Это м. б. трещины в оксидных пленках и защитных покрытиях, выходы дислокаций, ступени скольжения, границы зерен или неметаллич. включений и т. п. Определенные для данного металла компоненты р-ра вызывают активацию этих дефектов и растворение металла вблизи них при пассивном состоянии остальной пов-сти. Поэтому КРН - процесс, специфический для данной системы металл - среда. Наиб. распространено КРН для след. систем: латуни и бронзы в средах, содержащих NH_3 (сезонное растрескивание латуней); нержавеющие стали в горячих р-рах хлоридов; конструкц. стали повыш. прочности в р-рах к-т, щелочей, нитратов, галогенов, HCN, H_2S; любые стали в газообразном H_2 при высоких т-рах (водородная хрупкость); титановые сплавы в ртути, маловодных р-рах NO_2; высокопрочные алюминиевые сплавы в р-рах хлоридов.

В зависимости от особенностей структуры металла и состава коррозионной среды КРН м. б. меж- или транскристаллитным (см. *Межкристаллитная коррозия*). В общем процессе развития коррозионной трещины различают инкубац. период (до появления зародышевой трещины), периоды развития трещины и хрупкого разрушения при превышении локальной прочности материала. Инкубац. период определяется созданием условий для резкой локализации коррозионного процесса на дефектах пов-сти напряженного металла. Он, как правило, сокращается с ростом действующих напряжений, т-ры, концентрации специфически активирующих компонентов среды. Зарождение трещин м. б. связано также с местным адсорбц. снижением прочности и пластичности микрообъемов металла в средах, содержащих ПАВ. Развитие трещины определяется физ.-хим. условиями, возникающими в ее вершине. Как правило, в вершине трещины вследствие аиодного процесса повышается концентрация активирующих компонентов, происходит существенное подкисление р-ра. Факторами, определяющими скорость развития трещины, являются интенсивность поля напряжений, скорость и время анодного растворения металла, снижение локальной прочности в окрестности вершины трещины. Снижение прочности, как правило, происходит вследствие диффузии «коррозионного» атомарного водорода в наиб. напряженную зону металла впереди вершины трещины (водородное охрупчнвание). Относит. роль анодного растворения и водородного охрупчивания м. б. различна для разных систем металл - р-р. Напряженное состояние металла определяется с помощью коэф. интенсивности напряжений K_I в рассматриваемой точке контура трещины в момент ее продвижения. Величина K_I является интегральной характернстикой поля напряжений в вершине трещины и для условий плоской деформации определяется нз ур-ния: $K_I = \sigma\sqrt{\pi l/(1-\nu^2)}$, где σ - напряжение, l - длина трещины, ν - коэф. Пуассона. Коррозионная трещина начинает расти при достижении нек-рого критического для данной системы металл - р-р значения коэф. интеисивности напряжений K_{Iscc}. Рост трещины заканчивается хрупким разрушением образца или конструкции, когда достнгается критич. значение коэф. K_I для данного металла в инертной среде, равное K_{Ic}.

Лит.: Карпеико Г. В., Влияние среды на прочность и долговечность металлов, К., 1976; Коррозия. Справочник, под ред. Л. Л. Шрейера, М., 1981; Петров Л. Н., Коррозия под напряжением, К., 1986 *И. А. Степанов.*

КОРТИКО́ИДЫ (кортикостероиды), прир. стероидные гормоны, вырабатываемые корой надпочечников позвоночных. Относятся к C_{21}-стероидам, в основе к-рых лежит скелет прегнана (ф-ла I). По физиол. действию условно подразделяются на глюко- и минералокортикоиды. Первые преим. регулируют обмен глюкозы в организме, вторые - обмен воды и ионов (Na^+, K^+).

Назв. К., по номенклатуре ИЮПАК, включает корень «прегн» с разл. окончаниями: для насыщенных К. «ан», ненасыщенных «ен», гидроксилсодержащих «ол», карбонилсодержащих «он» и т. д.; префиксы «иор» и «гомо» используют для обозначения утраченных или дополнит. углеродных атомов, «еско» для обозначения места разрыва кольца. Буквами α и β обозначают заместители, расположенные соотв. под и над плоскостью молекулы скелета. Применяют также тривиальные, а для синтетич. К. фирменные названия.



Из экстракта надпочечников (т. наз. кортина) выделено 46 прир. К., из к-рых наиб. значение для жизнедеятельности организма имеют: из глюкокортикоидов - кортизол (II), кортизон (III), кортикостерон (IV); из минералокортикоидов кортексон (V) и альдостерон (VI). Св-ва этих К. представлены в таблице.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КОРТИКОИДОВ

Соединение	Т. пл., °С	$[\alpha]_D^{20}$ (спирт)
Глюкокортикоиды		
Кортизол (гидрокортизон)	220	+167°
Кортизон	215	+209°
Кортикостерон	182	+222°
Минералокортикоиды		
Кортексон (дезоксикортикостерон, ДОК)	142	+178°
Альдостерон	164 166	+143° *

* Р-ритель - ацетон.

Хим. св-ва К. определяются наличием α,β-ненасыщенной кетонной группировки в кольце А и кетольной группировки в боковой цепи кольца D. Кетогруппа и гидроксил в положении 11 из-за стерич. препятствий химически довольно инертны: по 11-кетогруппе ие образуются гидразоны и семикарбазоны, 11β-гидроксильная группа в обычиых условиях не ацилируется.

Биосинтез К. пронсходит в надпочечниках из *холестерина*, к-рый превращ. последовательно в прегненолон (3β-гидрокси-5-прегнен-20-он) и прогестерон (см. *Гестагены*). Последний подвергается ферментативиому гидроксилированию в положение 17 с образованием 17α-производного

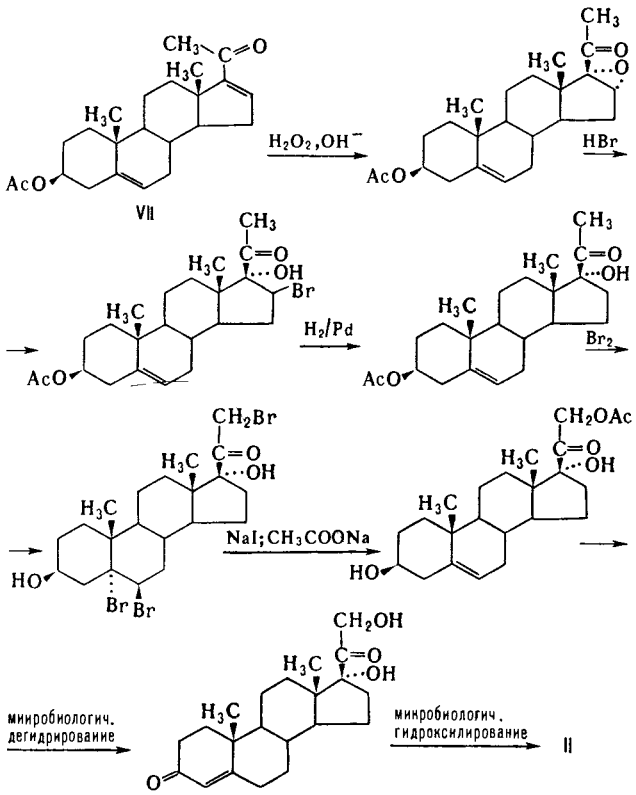
и его послед. превращением или в положение 21 с образованием кортексона и далее кортикостерона и альдостерона.

Биол. св-ва и действия К. весьма многообразны. Удаление надпочечников (адреналэктомия) приводит, с одной стороны, к непрерывной потере организмом Na^+ и воды при одноврем. росте содержания K^+, с другой – к резкому падению содержания гликогена в печени и сахара в крови. Первое явление может быть ликвидировано введением минералокортикоидов, второе – введением глюкокортикоидов. Наиб. сильным глюкокортикоидным эффектом среди прир. К. обладает кортизол. Однако его минералокортикоидное действие в 5000 раз ниже, чем у альдостерона. В свою очередь, глюкокортикоидное действие последнего в 4 раза ниже, чем у кортизола. В то же время глюкокортикоиды помимо регуляции обмена углеводов стимулируют деятельность сердечной мышцы, подавляют иммуиитет, проявляют противовоспалит. действие и т. д. Минералокортикоиды оказывают действие на центр. нервную систему, проницаемость мембран и т. д. Вопреки ранее принятому взгляду на К. как на катаболич. стероиды, они проявляют избират. анаболич. действие, в частности гепатотропное, лиенотропное и др. Согласно существующим представлениям, К. осуществляют свои биол ф-ции, связываясь с белками-рецепторами в активный комплекс, к-рый действует на геном, вызывая экспрессию генов Так, усиление отложения гликогена в печени связано со стимуляцией активности трансаминазы за счет повышения синтеза фермента. Не исключено и мембранное действие К. Регуляция биосинтеза глюкокортикоидов надпочечниками производится в организме действием адренокортикотропного гормона (АКТГ), выделяемого гипофизом под влиянием обратной связи через гипоталамус. Механизм регуляции биосинтеза минералокортикоидов достоверно не установлен. Нормальный уровень биосинтеза К. организма у человека составляет 20–30 мг кортизола, 2–4 мг кортикостерона и 20–200 мкг альдостерона. Сильный выброс К. надпочечниками происходит при стрессе. Стойкие нарушения баланса К. приводят к ряду заболеваний: отдельные виды гипертонии (гиперальдостеронии, гиперминералокортицизм), болезнь Аддисона, синдром Кушинга и др. Инактивация К. происходит в печени путем частичного восстановления и связывания глюкуроновыми и серной к-тами. К. и продукты их метаболизма быстро выводятся из организма, гл. обр. с мочой.

Мед использование прир. К. затрудняется многосторонностью их биол. действия (мультифункциональностью) и подавлением гормонопроизводящей деятельности надпочечников. Были предприняты исследования по поиску аналогов глюкокортикоидов с узким спектром биол. действия Наиб. перспективным оказалось введение двойной связи в положение 1,2, атомов F в положения 6α и 9α, CH_3 или HO-групп в положение 16. Из синтетич. аналогов наиб. известны преднизолон (11β, 17α, 21-тригидроксипрегна-1,4-диен-3,20-дион). десонид (11β, 16α, 17α, 21-тетрагидроксипрегна-1,4-диен-3,20-дион), триамцинолон (11β, 16α, 17α, 21-тетрагидрокси-9α-фторпрегна-1,4-диен-3,20-дион), синалар (11β, 21-дигидрокси-6α, 9α-дифтор-16α, 17α-диметилметилендиоксипрегна-1,4-диен-3,20-дион), дексаметазон (11β, 17α, 21-тригидрокси-9α-фтор-16α-метилпрегна-1,4-диен-3,20-дион) и др., обладающие высоким противовоспалит. действием и почти не влияющие на обмен ионов. Общий недостаток, ограничивающий применение К., – иммунодепрессивное действие.

Минералокортикоиды и их аналоги самостоят. мед. значения не имеют. Применение находят их антагонисты – 17-спиролактоны.

Пром. методы получения глюкокортикоидов исходят из прир. генинов спиростанового ряда (напр., диосгенин) или стероидных алкалоидов (напр., соласодин), деградацией к-рых получают ацетат 16-дегидропрегненолона (АДП; VII). Последний превращают в кортизол (II) по схеме:



Введение атома фтора в положение 9α осуществляют обычно через дегидратацию 11-гидроксильной группы, введение (через бромгидрин) оксидного кольца в положение 9β, 11β и его раскрытие – под действием HF. Введение 1,2-двойной связи осуществляется микробиол. путем.

Используют также пром. синтезы глюкокортикоидов, исходящие из 17-кетостероидов, получаемых микробиол. деградацией стеринов. Полный синтез К. пром. применения еще не нашел. Синтез альдостерона основан на фотохим. превращ. 11-нитрита кортикостерона в оксим 18-карбальдегида.

Применяют К. в медицине при заместительной терапии и в качестве антивоспалит., антиревматоидных, антиаллергич. и иммунодепрессивных ср-в. К. и их аналоги ввиду жесткости скелета удобные модели в конформац. анализе.

Лит Скрябин Г К, Головлева Л А, Использование микроорганизмов в органическом синтезе, М, 1976, Физер Л, Физер М, Стероиды, пер с англ, М, 1964, Хефтман Э, Биохимия стероидов, пер с англ, М, 1972, Герёг Ш, Количественный анализ стероидов, пер с англ, М, 1985, Chemie steroidnich sloučenin, Praha, 1960, Wiechert R, Laurent H, Pregnanes and corticoids, в кн Organic chemistry, ser 1, ed by D H Hey, v 8 Steroids, L Baltimore, 1973 (MTP International Review of Science), p 107 50, то же, там же, ser 2, v 8 – Steroids, L [a o], 1976, p 115–43

А В Камерницкий

КО́РШУН – КЛИ́МОВОЙ МЕ́ТОД, определение содержания углерода и водорода в орг. соединениях. Анализируемое в-во подвергают пиролизу в кварцевой пробирке, помещенной в кварцевую трубку, в быстром токе кислорода при 850–900 °С. Образующиеся CO_2 и H_2O поглощают в спец. аппаратах соотв. ангидроном $Mg(ClO_4)_2$ и аскаритом (волокнистый асбест, пропитанный расплавленным NaOH) и определяют гравиметрически. При анализе в-в, содержащих N, S и галогены, побочные продукты улавливают спец. поглотителями.

Метод м. б. использован для одноврем. определения из одной навески С, Н и др. элементов.

Применяется в орг. элементном анализе.

Разработан М. О. Коршун и В. А. Климовой в 1947.

Лит Климова В А, Основные микрометоды анализа органических соединений, 2 изд, М, 1975, с 19 70, Методы количественного

органического элементного микроанализа под ред Н Э Гельман М 1987 с 56 119 *Н К Куцева*

КОСМИ́ЧЕСКИЕ СМА́ЗКИ, пластичные смазки, предназначенные для использования в узлах трения (подшипниках качения, зубчатых передачах, опорах, шарнирах и др) ракетно-космич систем Особенности применения К с и требования к ним определяются условиями эксплуатации глубокий вакуум (до 10^{-10} Па), дозы проникающей радиации до 10^4-10^6 Дж/кг, низкие (до −130 °С) и повышенные (120–150 °С) т-ры К с приготовляют, как правило, на основе синтетич масел (полисилоксановых, галогенполисилоксановых, перфторалкилполиэфирных), загущенных литиевым мылом, орг пигментами (напр, фталоцианинами), неорг соединениями (напр, силикатами, сульфатами) К с содержат также антиокислит противоизносные, антикоррозионные, противозадирные и др присадки Осн характеристики низкая испаряемость (до 5% за 1 ч при 200 °С), высокая термо- и морозостойкость (вязкость при −50 °С до 300 Па с), повыш радиац стойкость, хорошие антифрикц и противоизносные св-ва при трении в газовых средах и в вакууме Наряду с К с в ракетно-космич системах широкое применение находят твердые антифрикц покрытия (ТЭСПы, мягкие металлы и др)

Лит Планетоходы под ред А Л Кемурджиана М 1982 Синицын В В Пластичные смазки за рубежом Справочник М 1983 с 313 27 его же Пластичные смазки в СССР 2 изд 1984 с 108 14 *В В Синицын*

КОСМОХИМИЯ, наука о хим составе космич тел, законах распространенности и распределения элементов во Вселенной, процессах сочетания и миграции атомов при образовании космич в-ва Становление и развитие К прежде всего связаны с трудами В М Гольдшмидта, Г Юри, А П Виноградова

Гольдшмидт впервые сформулировал (1924–32) закономерности распределения элементов в метеоритном в-ве и нашел осн принципы распределения элементов в фазах метеоритов (силикатной, сульфидной, металлической) Юри (1952) показал возможность интерпретации данных по хим составу планет на основе представлений об их «холодном» происхождении из пылевой компоненты протопланетного облака Виноградов (1959) обосновал концепцию выплавления и дегазации в ва планет земной группы как осн механизма дифференциации в-ва планет и формирования их наружных оболочек – коры, атмосферы и гидросферы

До 2-й пол 20 в исследования хим процессов в космич пространстве и состава космич тел осуществлялись в осн путем спектрального анализа в-ва Солнца, звезд, отчасти внеш слоев атмосферы планет Единств прямым методом изучения космич тел был анализ хим и фазового состава метеоритов Развитие космонавтики открыло новые возможности непосредств изучения внеземного в-ва Это привело к фундам открытиям установлению широкого распространения пород базальтового состава на пов-сти Луны, Венеры, Марса, определению состава атмосфер Венеры и Марса, выяснению определяющей роли ударных процессов в формировании структурных и хим особенностей пов-стей планет и образовании реголита и др Подтвердились также основополагающие идеи, разработанные ранее преим на земном материале (представления о единстве в-ва Солнечной системы и происхождении планет в результате аккреции твердой компоненты протопланетного облака, о законах хим эволюции планет и образовании их наружных оболочек в процессах выплавления и дегазации, о роли вулканич процессов в формировании хим состава коры и атмосферы планет и др)

Условия хим процессов во Вселенной крайне разнообразны и специфичны от сотен миллионов градусов и миллионов атмосфер в недрах звезд до космич вакуума и единиц градусов Кельвина в межзвездном пространстве, мощные магн, гравитац и др физ поля, мощные потоки плазменного в-ва и высокоэнергетических галактического и солнечного излучений и др

Хим состав космич в-ва формируется в осн в равновесных и неравновесных ядерных процессах, протекающих в недрах звезд и прн взрывах сверхновых звезд Он характеризуется резким преобладанием легких элементов (во Вселенной преобладают H и He), изотопов с массовыми числами, кратными 4, повыш распространенностью четных (по числу протонов и нейтронов) изотопов относительно соседних нечетных соседей На разных этапах эволюции звезды имеют неодинаковый состав Хим элементы в метеоритах в целом имеют изотопный состав аналогичный элементам, слагающим в-во Земли и Луны Это указывает на то, что главная масса в-ва Солнечной системы прошла единую ядерную историю и представляет собой достаточно однородную смесь Однако среди разл типов в-ва метеоритов найдены специфич включения, являющиеся высокотемпературными конденсатами, в к-рых открыты мн изотопные аномалии Эти аномалии свидетельствуют о неполной гомогенизации в-ва, возникающего в разл оболочках взрывающейся сверхновой, а также как продукты распада короткоживущих радиоактивных нуклидов (^{26}Al, ^{104}Pd, ^{202}Pb, ^{247}Cm и др), возникших в последнем процессе нуклеосинтеза за 100–200 млн лет до образования твердой фазы в Солнечной системе В диффузной материи и излучениях, насыщающих межзвездное пространство, также преобладают ядра легких элементов, в холодных межзвездных облаках присутствует ряд простых и сложных (до 9 атомов) соед, в т ч органических (H_2O, OH^-, CO, CH_4, NH_3, формальдегид, этанол и др), а также своб радикалы, присутствуют твердые фазы (кварц, графит, магнетит, силикаты)

При остывании и эволюции выброшенной из звезд плазмы формируются холодные твердые тела, начиная от космич пыли и кончая родительскими телами метеоритов, астероидами, планетами Осн процессы формирования твердых тел Солнечной системы, как показывают радиоизотопные данные, прошли 4,55 млрд лет назад Образование твердых тел сопровождалось глубоким фракционированием космич в-ва твердая компонента Солнечной системы представляет собой труднолетучую его фракцию, резко обедненную водородом, инертными газами, азотом, а также C, S, Cl и др Лишь удаленные от Солнца планеты-гиганты, их спутники и кометы сохранили в виде льдов и массивных атмосфер значит часть солнечных газов

Наиб полно изученные представители твердого внеземного в-ва – метеориты, представляющие собой смесь силикатных (гл обр силикаты Mg и Fe), металлической (сплав Fe и Ni) и сульфидной (сульфид Fe) фаз, выделяются каменные метеориты, сложенные силикатами с добавкой металла (10–12%) и сульфида (1–2%), железные (более 95% Ni–Fe) и железо-каменные (ок 50% силикатной и 50% металлич фаз) В качестве характерных второстепенных минералов в метеоритах присутствуют графит, углеродистое в-во сложного состава, карбиды, фосфиды, очень редкие сульфиды Mg, Ca, Cr, нитриды Ti, Cr, Si и др Хим минер состав и структурные особенности метеоритов свидетельствуют о конденсации первичного протопланетного облака и послед агломерации пылинок с образованием массивных тел Впоследствии эти тела подвергались с пов-сти облучению галактич и солнечными лучами, что вело к изменению изотопного состава элементов в результате накопления космогенных, как правило, короткоживущих радиоактивных изотопов Эти процессы слабо нарушают относительную распространенность большинства труднолетучих элементов, к-рая остается очень близкой к солнечной, свидетельствуя о единстве в-ва Солнечной системы Изучение Луны, Марса и Венеры показало, что разделение элементов по степени их летучести, по видимому, приводит не только к различиям валового состава планет земной группы и планет-гигантов, но и к нек-рым вариациям состава в пределах каждой группы планет и их спутников

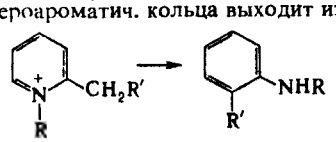
На планетной стадии эволюции космич в-во планеты подвергается глубокой дифференциации с образованием плотного ядра, глубинной оболочки (мантии), коры и атмосферы, сохраняющейся у достаточно массивных тел В этом процессе, идущем по законам выплавления и дегазации в

соответствии с принципом зонного плавления, наружные оболочки (кора, атмосфера и гидросфера) обогащаются Si, Al, Na, K, Ca, Sr, Ba, U, Th, Ti, Zr и др., к-рые понижают т-ру плавления исходной метеоритной силикатной смеси, и летучими соед. (H_2O, CO_2, N_2, благородные газы и др.). Эти процессы протекают, как показывает изучение Земли, Луны, Марса, Венеры, по единым физ.-хим. законам и приводят к формированию однотипного в-ва (базальтов) в составе коры планет и газов атмосферы, состоящих из CO_2, N_2, Ar, паров H_2O; такой состав – признак в-ва, прошедшего глубокую дифференциацию в телах плавет земного типа. На пов-сти планет земной группы идут сложные хим. р-ции преобразования глубинного в-ва под действием космич. облучения и ударов падающих тел, а в присутствии достаточно плотной атмосферы (на Земле – и живого в-ва) происходит формирование вторичных горных пород (осадочных, метаморфических), изменяется состав атмосферы вследствие р-ций газов с твердыми породами, появления в результате фотосинтеза растений свободного O_2, окисления восстановл. форм соединений элементов и др.

Лит. Тейлер Р. Дж., Происхождение химических элементов, пер. с англ., М., 1975; Виноградов А. П., «Геохимия», 1971, № 11, с. 1283–96; Войткевич Г. В., Закруткин В. В., Основы геохимии, М., 1976; Лаврухина А. К., «Геохимия», 1978, № 12, с. 1770–81; Космохимия Луны и планет. Сб. статей, М., 1975; Очерки сравнительной планетологии, под ред. В. Л. Барсукова, М., 1981; Протозвезды и планеты. Сб. статей, ч. 1, 2, М., 1982; Шкловский И. С., Звезды: их рождение, жизнь и смерть, 3 изд., М., 1984.

А. А. Ярошевский

КОСТА – САГИТУ́ЛЛИНА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, рециклизация под действием оснований пиридинов и пиримидинов (в т. ч. коиденсир. соед., включающих их ядра), содержащих в α-положении к гетероатому группировку с подвижным атомом водорода. Происходит с раскрытием гетероцикла по связи C—N и послед. замыканием цикла с образованием связи C—C и нового ароматич. или гетероароматич. кольца. В результате перегруппировки атом N исходного гетероароматич. кольца выходит из цикла, напр.:

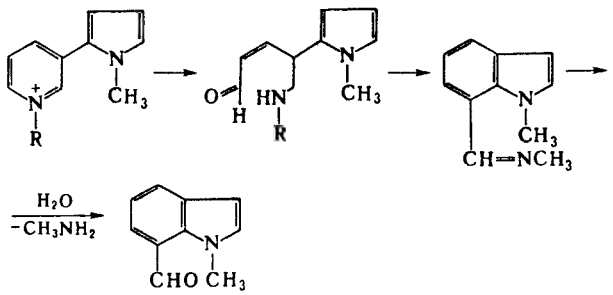


Перегруппировка протекает легче при наличии в цикле четвертичного атома N и сильных электроноакцепторных заместителей, напр. NO_2. Перегруппировка реакционноспособных соед. может осуществляться при комнатной т-ре В др. случаях процесс проводят кипячением гетероциклич. соед. в водном или водно-спиртовом р-ре щелочи или алкиламина либо в той же среде нагреванием в запаянной ампуле при 100–150 °С. Малореакционноспособные четвертичные соли N-алкилпиридиния перегруппировываются при нагр. в запаянной ампуле при 150–200 °С в среде водного р-ра алкиламина в присут. его сульфита или сульфита Na. Выход до 80%.

Механизм перегруппировки зависит от структуры гетероцикла. Наиб. вероятно промежут. образование ангидрооснования I в случае соли изохинолиния (р-ция 1), σ-комплекса II в случае нитроиндолизина (2) и 1,4-дигидропиридина III при действии сульфита алкиламина на соли пиридиния (3). Эти промежут. соед. раскрывают цикл, а затем вновь замыкают его на электроноизбыточный фрагмент, находящийся в молекуле или образующийся в ходе р-ции.

Характерные побочные продукты (они идентифицированы гл. обр. для производных пиридина) – пиридиновые основания, фенолы, ароматич. амины.

Модификации К.–С. п.– рециклизация пиридиниевых солей на более удаленный нуклеофильный центр, непосредственно не связанный с пиридиновым кольцом; напр.:



К.–С. п. применяют для препаративного синтеза N-алкиланилинов из пиридинов, α-аминопиридинов из пиримидинов, α- и β-нафтиламинов из изохинолинов, индолов из индолизинов, карбазолов из β-карболинов.

Перегруппировка открыта А. Н. Костом, Р. С. Сагитуллиным и С. П. Громовым в 1975.

Лит.: Сагитуллин Р. С., Кост А. Н., «Ж. орган. химии», 1980, т. 16, в. 3, с. 658–69; Kost A. N., Gromov S. P., Sagitullin R. S., «Tetrahedron», 1981, v. 37, № 20, p. 3423–54.

Р. С. Сагитуллин

КОТЕ́ЛЬНЫЕ ТО́ПЛИВА, жидкие смеси тяжелых продуктов переработки нефтяных фракций, а также продукты полукоксования горючих сланцев и каменных углей; используются в качестве топлив для стационарных (ТЭС и ТЭЦ) и транспортных (судовых) котельных установок, пламенных пром. и бытовых печей.

Различают след. виды К. т.: нефтяные мазуты; сланцевые и угольные мазуты; тяжелые нефти. Наиб. распространены нефтяные мазуты (см. табл.) – флотские (применяют в судовых паросиловых установках и малооборотных дизелях), топочные (используют в стационарных установках), мартеновские (применяют в сталеплавильных печах и др. нагреват. установках металлургич. предприятий).

Флотские мазуты должны иметь т. заст. ниже мним. т-ры морской воды; для этого остаточные продукты атмосферной (1) и (или) вакуумной перегонки нефти смешивают с газойлевыми фракциями. Для улучшения условий сгорания мазутов в них вводят противонагарную и антикоррозионную присадку (0,2% по массе), содержащую преим. диалкилнафталины. Эксплуатац. св-ва флотских мазутов обеспечивают применение их на судах, (2) не оборудованных дополнит. системами топливоподготовки. Мартеновские мазуты обладают наилучшими по сравнению с др. нефтяными мазутами энергетич. св-вами; макс. теплопередача (3) при плавке стали в печах достигается строгим нормированием коксуемости топлива.

На установках полукоксова-

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЯНЫХ МАЗУТОВ

Показатель	Флотские		Топочные		Мартеновские	
	сернистые	малосернистые	средневязкие	высоковязкие	малосернистые	высокосернистые
Вязкость, мм²/с, не более при 50 °С	36	89	—	—	—	—
при 80 °С	—	—	59	118	20 118	36–118
Плотность (при 20 °С), г/см³	—	—	не более 1,015	не более 1,015	не менее 0,920	не менее 0,960
Т заст., °С, не выше	−5	−8	10 25	25-42	30	25
Т всп., °С, не ниже в закрытом тигле	80	90		—	—	—
в открытом тигле	—	—	90	110	110	110
Теплота сгорания, МДж/кг, не менее	40,46	40,46	38,78	39,78	40,19	40,19
Содержание, % по массе, не более серы	2,0	0,6	0,5–3,5	0,5–3,5	1,0	2,5
воды	0,3	0,3	1,5	1,5	0,8	1,0
мех. примесей	0,1	0,12	0,8	1,5	1,5	1,5
Коксуемость, %, не более	6	6	—	—	5–11	8
Зольность, %, не более	0,05	0,1	0,12	0,14	0,3	0,3

ния горючих сланцев, наряду с целевыми продуктами, получают т. наз. сланцевое масло, к-рое после нейтрализации используют как топливо – сланцевый мазут. Переработкой смол, образующихся при полукоксовании каменных углей, производят угольный мазут. Характеристики этих К. т:

Показатель	Сланцевый мазут	Угольный мазут
Вязкость (при 80 °С), мм²/с	200 400	20 35
Т заст., °С, не выше	−10	25
Т всп (в открытом тигле), °С	65–80	70–100
Теплота сгорания, МДж/кг, не менее	39,94	—
Содержание, % по массе, не более серы	1	0,5
воды	3	0,5
Зольность, %, не более	0 3	0,3

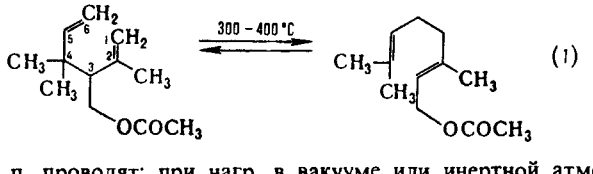
Сланцевый и угольный мазуты применяют ограниченно, в осн. в районах, где есть коксохим. и сланцеперерабатывающие предприятия.

В качестве К. т используют также добываемые в нек-рых месторождениях СССР, напр. Арланском и Ухтинском, тяжелые нефти (с очень малым содержанием легких фракций), к-рые подвергать дальнейшей переработке экономически нецелесообразно.

Лит. Белосельский Б С, Покровский В Н, Сернистые мазуты в энергетике, М, 1969, Топлива для стационарных и судовых газовых турбин, М, 1970, Товарные нефтепродукты Свойства и применение Справочник, 2 изд., под ред В М Школьникова, М., 1978. *А. Ф. Горенков*

КОТТО́НА ЭФФЕ́КТ, см. *Хироптические методы.*

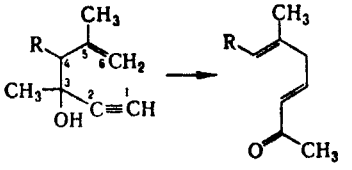
КО́УПА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация 1,5-ненасыщенных орг. соед., сопровождающаяся миграцией аллильной группы с одноврем. сдвигом двойной связи, напр.:



(1)

К. п. проводят: при нагр. в вакууме или инертной атмосфере при 150–450 °С; в присут. комплексов Pd(II) или Ni(0) при 0–20 °С; под действием KH в ТГФ в присут. краун-эфиров при 0–65 °С; при термолизе под давлением св. 100 МПа.

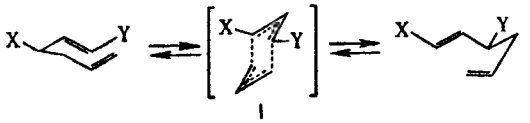
Наиб. изучены обратимая изомеризация 1,5-диолефинов (р-ция 1) и необратимое превращ. 1,5-енин-3-олов (р-ция 2) в ненасыщ. карбонильные соед. (т. наз. гидроокси-перегруппировка Коупа):



(2)

Эти р-ции обычно ускоряются в присут. электроноакцепторных групп в положениях 3 и 4 и, в меньшей степени, электронодонорных групп в положениях 2 или 5; заместители в положениях 1 или 6 замедляют р-цию.

Наиб. распространено представление о протекании К. п по согласованному механизму, включающему [3,3]-сигматропный сдвиг, к-рый осуществляется через «креслоподобное» 6π-электронное переходное состояние (ф-ла I):



I

Считают также, что р-ция может протекать по гомолитич. механизму через промежут. образование пары аллильных радикалов или циклогексан-1,4-диильного бирадикала.

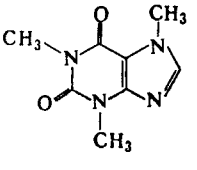
Побочный процесс при изомеризации 1,5-енин-3-олов – распад исходного соед. на низший олефин и α,β-ненасыщенное карбонильное соединение.

К. п. используют в орг. синтезе, напр. при получении гераниола, псевдоионона, терпеноидов, алкалоидов и др.

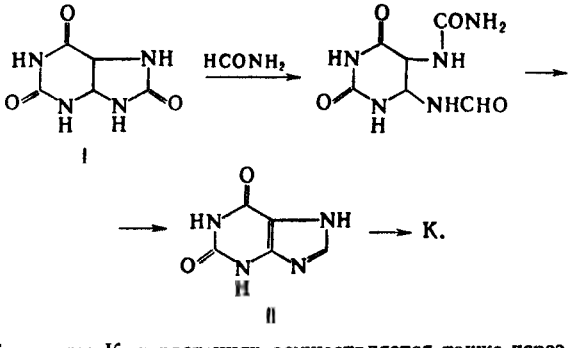
К. п. открыта А. Коупом и Э. Харди в 1940.

Лит. Вудворд Р., Хоффман Р., Сохранение орбитальной симметрии, пер с англ., М., 1971, с 126–32, 160–63, Темникова Т И, Семенова С Н, Молекулярные перегруппировки в органической химии, Л., 1983, Rhoads S J, Raulins N R., в кн. Organic reactions, v 22, N Y – L., 1975, p. 1–252, Lutz R P, «Chem Rev.», 1984, v 84, № 3, p 205–47; Overman L. E., «Angew Chem», 1984, Bd 96, № 8, S. 565–73 *Э. П. Серебряков*

КОФЕ́ИН (1,3,7-триметилпурин-2,6-дион), мол. м 194,2; бесцв. горькие кристаллы без запаха; т. пл. 235 °С, легко раств. в горячей воде (1:2), $CHCl_3$, трудно – в холодной воде (1:60), этаноле (1:50), диэтиловом эфире (1:1300). К. – пуриновый алкалоид, выделенный из кофе (Cofea arabica L.) семейства мареновых (Rubiaceae). Кроме того, он находится в чае (Theae sinensis) семейства Theaceae, орехах кола (Cola acuminata Schtt. et End.) семейства Sterculiaceae.



К. экстрагируют из отходов чая (содержание алкалоида до 5%), низкосортных кофейных бобов (до 1,5%). Однако бо́льшую часть К. синтезируют из мочевой к-ты (ф-ла I), напр. через ксантин (II):



II

Биосинтез К. в растениях осуществляется также через II, к-рый образуется из аденина и гуанина.

К. оказывает сильное возбуждающее действие на центр. нервную систему, усиливает сердечную деятельность, стимулирует диурез. Применяется при инфекц. и др. заболеваниях, сопровождающихся угнетением функций центр. нервной и сердечно-сосудистой систем, при отравлениях наркотиками и др. ядами, при спазмах сосудов головного мозга, для повышения психич. и физич. работоспособности. К. входит в состав напитка «кола».

Лит.: Орехов А. П., Химия алкалоидов, 2 изд., М., 1965, с. 658-71; Дайсон Г., Мей П., Химия синтетических лекарственных веществ, пер. с англ., М., 1964, с. 174-77.

М. С. Юнусов.

КОФЕРМЕ́НТ А, см. *Пантотеновая кислота.*

КОФЕРМЕ́НТЫ (от лат. со- – приставка, означающая совместность, и *ферменты*) (коэнзимы), орг. прир. соед., необходимые для осуществления каталитич. действия ферментов. Эти в-ва, в отличие от белкового компонента фермента (апофермента), имеют сравнительно небольшую мол. массу и, как правило, термостабильны. Иногда под К. подразумевают любые низкомол. в-ва, участие к-рых необходимо для проявления каталитич. действия фермента, в т. ч. и ионы, напр. K^+, Mg^{2+} и Mn^{2+}. Располагаются К. в активном центре фермента и вместе с субстратом и функц. группами активного центра образуют активир. комплекс. К. должны обладать по крайней мере двумя функциональными участками или группировками, ответственными за специфич. связывание с апоферментом и субстратом.

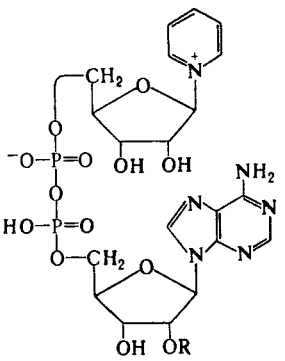
Часто К. прочно связаны с апоферментом – образуют с ним трудно диссоциирующие или недиссоциирующие комплексы либо соединены с полипептидной цепью ковалентной связью (такие К. наз. простетич. группой). В этом случае К. обычно остаются в составе фермента на всех стадиях каталитич. р-ции. Примеры таких К. – флавиновые коферменты (см. *Рибофлавин*) и пиридоксаль-5′-фосфат (см. *Витамин B_6*). Легко диссоциирующие К. – обычно К.-переносчики, действие к-рых связано с переходом от одной молекулы фермента к другой. Нек-рые К., напр. НАД (никотинамидадениндинуклеотид; см. *Ниацин*), в зависимости от каталитич. р-ций, в к-рых они участвуют, могут функционировать как простетич. группа или покидать активный центр фермента.

Известны десятки орг. соед., выполняющих ф-ции К. Эти в-ва, как правило, содержат системы сопряженных π-связей и (или) гетероатомы. Многие К. включают в качестве структурного компонента остаток молекулы витамина (т. наз. коферментные формы витаминов):

Различают две группы К. Относящиеся к первой группе К. участвуют в р-циях, в к-рых превращ. субстрата катализируется одним ферментом. При этом К. может регенерироваться после каждого каталитич. акта в составе фермента, катализирующего превращ. субстрата, или как косубстрат. В последнем случае регенерация К. осуществляется др. ферментом в сопряженной р-ции (в таких р-циях противопоставление К. и субстрата носит условный характер). К. второй группы участвуют в активации и переносе молекул субстрата (или их частей) от одного фермента к другому. В этом случае первоначально субстрат реагирует с К. в активном центре фермента с образованием достаточно устойчивого соед., к-рое может в неизменном виде переноситься в клетке к др. ферменту, в активном центре к-рого осуществляются каталитич. превращ. субстрата и одновремен. регенерация К.

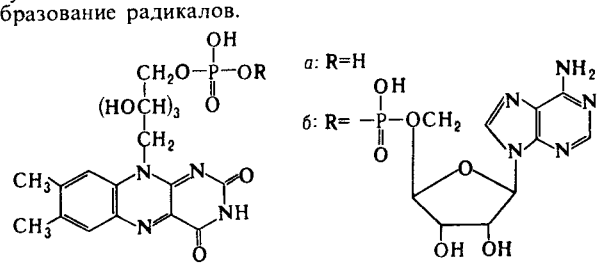
Образование комплекса апофермента с К. – один из способов регуляции активности фермента в организме (см. *Регуляторы ферментов*).

Ниже рассмотрены важнейшие К. Никотинамидные К. – коферментная форма витамина ниацина. К этой группе К., универсальных по распространению (они найдены буквально во всех живых клетках) и биол. роли, относятся НАД (ф-ла I; R = H) и никотинамидадениндинуклеотидфосфат, или НАДФ [I; R = $PO(OH)_2$], а также восстановленные (по пиридиновому кольцу) формы этих соед. (соотв. НАДН и НАДФН). Наиб. важная биохим. ф-ция этих К. – их участие в переносе электронов и водорода от окисляющихся субстратов к кислороду в клеточном *дыхании*. При участии НАД или НАДФ, связанных прочно или легко диссоциирующих, ферменты дегидрогеназы (напр., *алкогольдегидрогеназа, глутаматдегидрогеназа*) катализируют обратимое превращ. спиртов, гидроксикислот и нек-рых аминокислот в соответствующие альдегиды, кетоны или кетокислоты.



I

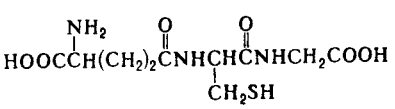
Флавиновые К. – коферментная форма витамина рибофлавина. Среди оксидоредуктаз дыхательной цепи, участвующих в переносе электронов и водорода, большое значение имеют флавопротеиды – ферменты, содержащие в качестве простетич. групп флавинмононуклеотид (ФМН; II*а*) и флавинадениндинуклеотид (ФАД; II*б*). В нек-рых ферментах (напр., в *сукцинатдегидрогеназе*) ковалентная связь ФАД с апоферментом образована пирофосфатной группой К. и атомом N имидазольного кольца гистидина. Восстановление флавиновых К. осуществляется через ряд промежут. стадий, включающих образование радикалов.



II

Главная ф-ция флавиновых К. – перенос электронов (водорода) в окислит.-восстановит. цепи от НАДН и янтарной к-ты к цитохромам. Флавопротеиды катализируют также многочисл. р-ции, механизм к-рых включает стадию одноэлектронного переноса; окисление восстановл. формы амида липоевой к-ты, синтез кобамидного кофермента из АТФ и витамина B_{12}, окисление глюкозы и др.

Глутатион (III) – К. нек-рых ферментов, катализирующих превращение α-диальдегидов в α-гидроксикислоты, изомеризацию производных малеиновой к-ты в производные фумаровой к-ты (малеинат-*цис-транс*-изомераза) и енолизацию ароматич. α-кетокислот (фенилпируваттаутомераза).



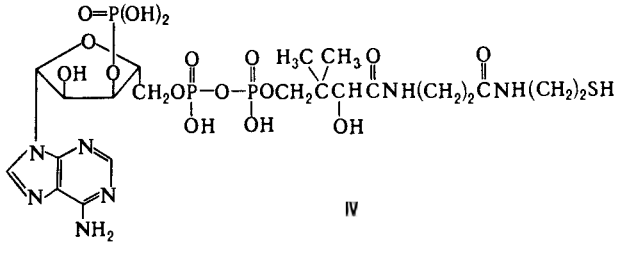
III

К., содержащие порфириновый макроцикл. Эти К. в составе нек-рых ферментов (напр., цитохромы *a*, *b* и *c*, *цитохром-с-оксидазы*) участвуют в клеточном дыхании.

Аденозинтрифосфорная кислота (см. *Аденозинфосфорные кислоты*) – К. ферментов, катализирующих перенос гл. обр. фосфатных и пирофосфатных групп (напр., фосфотрансфераз) на разл. субстраты у всех живых организмов. Известны также случаи переноса 5′-дезоксиаденозильного остатка от АТФ с отщеплением трифосфата.

Кофермент А (KoASH, KoA; IV) – коферментная форма витамина *пантотеновой кислоты*. Ферменты, содержащие

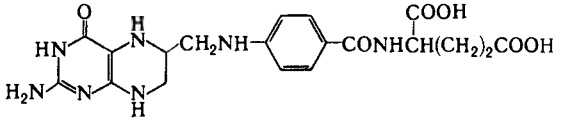
этот К., катализируют р-ции, играющие важную роль в цикле трикарбоновых к-т. Этот цикл начинается с биосинтеза ацетилкофермента А [KoASC(O)CH_3] в результате переноса ацетильной группы на KoASH с пировиноградной к-ты (фермент – пируватдегидрогеназа), а затем образования лимонной к-ты путем переноса ацетильной группы с



IV

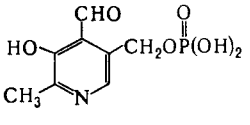
KoASC(O)CH_3 на ацетилщавелевую к-ту (фермент цитратсинтаза). Кофермент А – также К. ферментов, участвующих в глиоксилатном цикле, окислении и синтезе жирных к-т, биосинтезе стероидов, каротиноидов, изопреноидов, нейтральных липидов и др. Во всех случаях KoASH действует как промежут. акцептор и переносчик разл. кислотных остатков, к-рые подвергаются в составе ацил-KoA тем или иным превращениям или передаются в неизменном виде на определенные метаболиты. Во всех случаях KoASH связан с ацильными остатками тиоэфирной связью.

Тетрагидрофолиевая кислота (FH_4; V) – коферментная форма витамина *фолацина*. Является К. ферментов, катализирующих перенос одноуглеродных групп [CH_3, CH_2, CH, CHO, CH(=NH)] в биосинтезе пуринов, пиримидинов и нек-рых аминокислот. FH_4 – К. ключевых ферментов в биосинтезе гетероцикла тимидина (напр., тимидилатсинтетазы) – структурного фрагмента молекул ДНК.



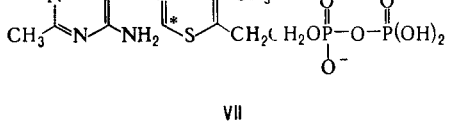
V

Пиридоксаль-5′-фосфат (VI) – коферментная форма витамина B_6. Входит в состав мн. ферментов, катализирующих превращения α-аминокислот, в т. ч. их рацемизацию, переаминирование, декарбоксилирование, элиминирование или замещение у β- и γ-атомов углерода. Осн. стадия в механизме этих р-ций – образование основания Шиффа в результате взаимод. α-аминогруппы к-ты и карбонильной группы К. (см., напр., *Аспартатаминотрансфераза, Изомеразы*).



VI

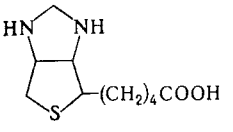
Тиаминдифосфат (тиаминпирофосфат, кокарбоксилаза, ТДФ, VII) – коферментная форма витамина *тиамина*. К. мн. ферментов, катализирующих превращения α-кетокислот



VII

и кетоз, в т. ч. декарбоксилирование (фермент пируватдекарбоксилаза) и окислит. декарбоксилирование пировиноградной к-ты (в последнем случае с участием липоевой к-ты), при образовании и расщеплении α-гидроксикетонов и дикетонов под влиянием фосфо- и транскетолаз. Реакц. центр ТДФ – атом С в положении 2 тиазолиевого кольца (обозначен звездочкой), к-рый легко образует карбанион в результате элиминирования H^+. Механизм каталитич. р-ции обычно включает образование ковалентной связи в результате взаимод субстрата (или его фрагмента) с этим карбанионом.

Биотин (VIII) – К. ферментов, катализирующих перенос группы CO_2 в обратимых р-циях карбоксилирования. Молекула *биотина* связана с апоферментом пептидной связью, образованной его карбоксильной группой и ε-аминогруппой лизина в апоферменте (биотиниллизиновый остаток наз. биоцитином). Переносимая группа CO_2 обратимо связывается с атомом в положении 1′ биотина. Один из важных ферментов, в к-ром биотин выполняет ф-ции К., – *пируваткарбокси лаза*. Она катализирует АТФ-зависимую р-цию образования щавелевоуксусной к-ты из пировиноградной и HCO_3^-.



VIII

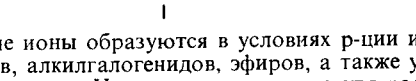
Кобамидные К. (кобаламиновые К., ф-лы см. в ст. *Витамин B_{12}*). К этой группе относятся два К. – метилкобаламин и 5′-дезоксиаденозилкобаламин. Первый участвует в составе ферментов, катализирующих перенос групп CH_3, напр. при синтезе метионина из гомоцистеина. Биол. роль второго К. состоит в участии в составе ферментов в каталитич. превращениях диолов в альдегиды (пропандиолдегидратаза), алканоламинов в альдегиды (этаноламин – аммиак-лиаза) и рибонуклеотидов в дезоксирибонуклеотиды (рибоиуклеотидредуктаза), метилмалонил-кофермент А в сукцинил-кофермент А (метилмалонил-CoA – мутаза). Важная особенность этих К – гомолиз связи Co—C в каталитич р-циях.

Нек-рые К., напр. аденозинтрифосфорная к-та, 5′-дезоксиаденозилкобаламин (кобамамид), тиаминдифосфат (кокарбоксилаза), флавинадениндинуклеотид (флавинат), применяют как лек. ср-ва; многие К. – лиганды в аффинной хроматографии.

Лит Коферменты, под ред В А Яковлева, М., 1973, Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер с англ., т 1-3, М., 1982, Дюга Г., Пенни К., Биоорганическая химия, пер с англ., М., 1983, с 398-486, Ленинджер А., Основы биохимии, пер с англ., т 1, М., 1985, с 275-301, Общая органическая химия пер с англ., т 10, М., 1986, с 580-648

А М Юркевич

КО́ХА – ХА́АФА РЕА́КЦИЯ, синтез третичных карбоновых к-т действием на карбениевые ионы монооксида углерода, получаемого «in situ» из муравьиной к-ты в конц. H_2SO_4:

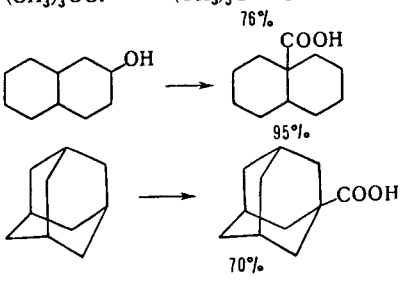


I

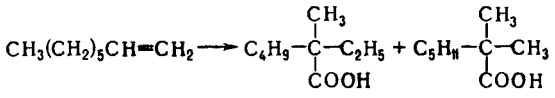
Карбениевые ионы образуются в условиях р-ции из олефинов, спиртов, алкилгалогенидов, эфиров, а также углеводородов, содержащих H у третичного атома углерода. Р-ция протекает через образование промежут. оксокарбениевого иона (ф-ла I).

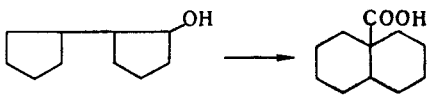
В случае олефинов К.-Х. р проводят обычно при 0–40 °С, постепенно добавляя олефин к смеси HCOOH и конц. H_2SO_4; реакц. смесь выливают на лед и отделяют к-ту.

Выходы к-т определяются устойчивостью карбениевого иона и достигают 95%, напр.:



Р-ция, как правило, сопровождается перестройкой углеродного скелета, приводящей к образованию третичных к-т, напр.:





Искусственные приемы, позволяющие увеличить концентрацию CO (малая скорость перемешивания, добавление CCl_4), приводят к образованию к-т с вторичными радикалами.

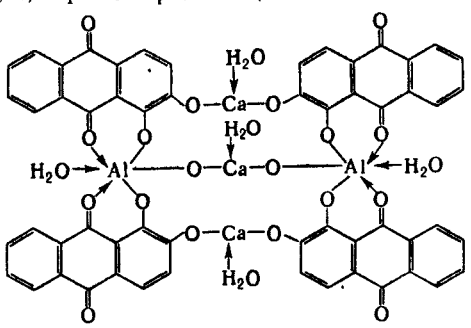
К.-Х. р. имеет препаративное значение и особенно широко используется в ряду адамантана.

Р-ция предложена Г. Кохом и В. Хаафом для олефинов в 1958.

Лит. Фальбе Ю., Синтезы на основе окиси углерода, М., 1971, с. 127-51; Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4 Aufl., Bd 5, Tl 1b, Stuttg., 1972, S. 1038; Peters J. A., Bekkum H. van, «Rec. Trav. Chim.», 1973, t. 92, № 3, p. 379-92. *К. В. Вацуро.*

КРА́МА ПРА́ВИЛО, см. *Асимметрический синтез.*

КРАПЛА́К, кальциево-алюминиевый лак ализарина; мол. м. 1249,04; порошок красного цвета.



Получают нагреванием ализарина, $Al(OH)_3$, $CaCl_2$ в воде в присут. *ализаринового масла* и Na_2HPO_4 (pH 4,5–5,5) при 50 °С с послед. повышением т-ры до 100 °С и кипячением. Пигмент ярко-красного цвета с синеватым оттенком для крашения искусств. кожи, изготовления художеств. и полиграфич. красок. Образование К. происходит также на ткани при протравном крашении хлопка ализарином по алюминиево-кальциевой протраве.

Лит.: Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, М., 1984 *С. И. Попов.*

КРАСИ́ТЕЛИ ПРИРО́ДНЫЕ, орг. соединения, к-рые вырабатываются живыми организмами и окрашивают животные и растит. клетки и ткани. В осн. соединения желтых, коричневых, черных и красных цветов разных оттенков, очень мало синих и фиолетовых, зеленые, как правило, отсутствуют.

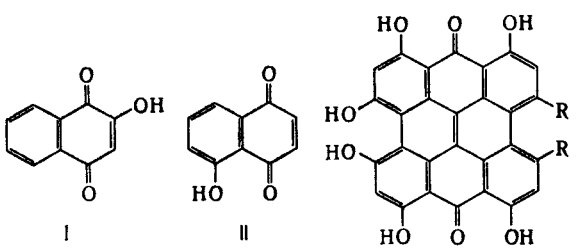
До 2-й пол. 19 в. К. п. – единств. в-ва для крашения текст. и парфюм. изделий, кожи, бумаги, пищ. продуктов и др. С развитием пром. орг. синтеза, особенно анилинокрасочной пром-сти, К. п. не выдержали конкуренции с *красителями синтетическими* и в осн. утратили былое практич. значение. В небольших кол-вах К. п. используют в реставрац. работах. Их применяют также в пищ. и парфюм. пром-стях, при исследованиях методами оптич. и электронной микроскопии в цитологии и гистохимии, в аналит. химии. Многие К. п. обладают значительной физиол. и антибиотич. активностью, вследствие чего их часто используют как лек. ср-ва. Нек-рые К. п. – регуляторы роста растений, а также сигнальные в-ва, привлекающие насекомых-опылителей и отпугивающие вредителей.

К. п. широко распространены в природе и крайне многообразны. Часто в разл. прир. источниках встречаются одни и те же или близкие по строению К. п., поэтому наиб. целесообразно классифицировать их по типам хим. соединений.

Алифатические и алициклические красители. Включают *каротиноиды*, обусловливающие желтую, оранжевую и красную окраски цветов и плодов. С удлинением цепи сопряженных двойных связей окраска углубляется. Среди К. п. этого ряда – углеводороды (здесь и ниже в скобках указан цвет кристаллов), напр. ликопин (красный), α-, β- и γ-каротины (фиолетовый); спирты, напр. криптоксантин и ксантофил (желтый), зеаксантин (желтовато-красный); кетоны, напр. родоксантин (сине-черный) и астицин (фиолетовый); кето-спирты, напр. каптаксантин и астаксантин (красный); альдегиды, альдегидоспирты и др.

Встречаются каротиноиды в растит. и животном мире. Многие из них, напр. каротин, обладают высокой физиол. активностью, ретиналь (альдегид, образующийся из витамина А) входит в состав зрительного белка родопсина. К полиенам относится ряд антибиотиков (канацидин, пентамицин, трихомицин и др.), продуцируемых актиномицетами, гл. обр. разл. видами Streptomyces.

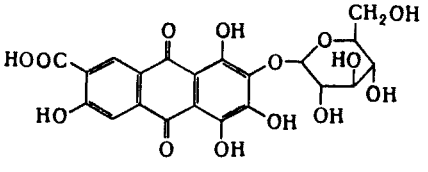
Ароматические красители. В осн. это гидрокси- и алкоксизамещенные непредельные кетоны: 1) производные коричной и феруловой (4-гидрокси-3-метоксикоричной) к-т – 4,4′-дигидроксидицинnамоилметан (желтый), 4-гидроксицинnамоилферулоилметан (оранжевый) и диферулоилметан, или куркумин (оранжево-красный), встречающиеся в корнях куркумы (Curcuma longa, C. tinctoria), и др.; 2) производные халкона $C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$ и хинонов – 1,4-бензохинона, 1,4- и 1,2-нафтохинонов, антрахинона, а также антрона, напр. лавсон (ф-ла I) и юглон (II), выделенные соотв. из листьев хины (Lawsonia inermis) и из кожуры незрелых грецких орехов (Inglans regia), – желтые красители для шерсти и шелка; хризаробин (1,8-дигидрокси-3-метил-9-антрон) – желтый краситель бразильских видов древесины (напр., Andira araroba); эмодинантрон (1,6,8-тригидрокси-3-метил-9-антрон) – желтый краситель древесины жостера даурского (Rhamnus dahurica); гиперицин (III; R = CH_3) и псевдогиперицин [III; R = $CH(OH)CH_3$] – темно-фиолетовый и темно-красный красители цветов зверобоя продырявленного (Hypericum perforatum), обладающие способностью убивать микроорганизмы и простейшие даже при слабом УФ облучении. В природе многие из этих красителей встречаются в виде гликозидов.



I II III

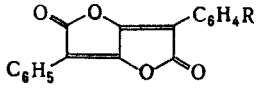
Многие ароматич. К. п. обладают физиол. активностью, напр. куркумин, коферменты типа убихинона (2,3-диметокси-5-метил-6-полиизопреинл-1,4-бензохинионы), витамины группы К – противовоспалит. действием. К частично гидрированным ароматич. К. п. относятся антибиотики группы тетрациклина и хромомицина, окрашенные в желтый цвет. Нек-рые из красителей этого ряда все еще применяют для крашения; напр., в реставрац. работах используют *ализарин* – осн. красящее в-во краппа, или марены красильной (Rubia tinctorum), содержащее также пурпурин (1,2,4-

тригидроксиантрахинон) – красный краситель, к-рый применяют в гистохимии для выявления Ca в замороженных средах, а также как реактив на B и F^- в аналит. химии; картамин (2′,3′,4,4′,6′-пентагидроксихалкон) – желтый краситель пыльцы цветов сафлора красильного (Carthamus tinctorius); кармин, выделяемый из кошенили (самок насекомых кактусовая ложнощитовка; Coccus cacti) и применяемый в пищ. и парфюм. пром-стях. Действующее начало кармина – карминовая к-та (гликозид тетрагидроксикарбоксиантрахиона; IV); ее применяют в цитологии.

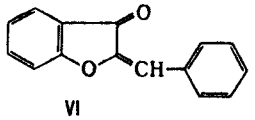


IV

Гетероциклические красители. Кислородсодержащие гетероциклы. Известны К. п., содержащие фураиовый цикл, напр. поигамол (4-метокси-5-беизоилацетилбеизофураи), выделенный, напр., из масла семяи пенгамии гладкой (Pongamia glabra). К производным дигидрофураиа относятся: лактон пульвиновой к-ты (V; R = H) – светло-желтый краситель лишайника рода стикта (Sticta coronata) и др.; салицин (V; R = 2-OH) – оранжево-красный краситель лишайника рода калициум (Calicium chrysocephalum); имеются также производные аурона (VI), напр. лептозидин (3′,4′,6-тригидрокси-7-метоксиаурон), выделениый в виде оранжево-красного глюкозида (лептозина) из цветов кореопсиса крупноцветкового (Coreopsis grandiflora).

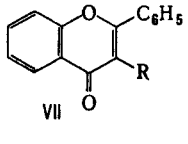


V

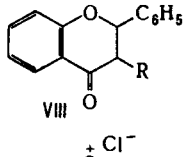


VI

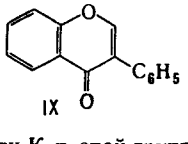
Наиб. широко представлены желтые К. п. – гидрокси-, метокси- и метилендигидроксипроизводиые 4-хромона и хромена. К иим относятся *флавоноиды* – производиые флавона (VII; R = H), флавонола (VII; R = OH), флаваноиа (VIII; R = H) и флаванонола (VIII; R = OH), изофлавона (IX), а также антоцианидииы (X), окрашивающие цветы, ягоды, плоды и овощи в красный, фиолетовый, синий и черный цвета. В природе флавоноиды существуют в виде агликонов и гликозидов, антоцианидииы – только в виде гликозидов (антоциаиов). Многие из них обладают антимикробным действием, а *кверцетин*, его 3-О-рамнозид (кверцитрин) и 3-О-рамноглюкозид (рутин) относятся к группе витамина Р. Гликозид датистицина (2′,3,5,7-тетрагидроксифлавона) используют, иапр., для окраски эритроцитов и тромбоцитов, а также возбудителей сибирской язвы, стафилококкоза и др. заболеваний у с.-х. животных при исследованиях методами микроскопии.



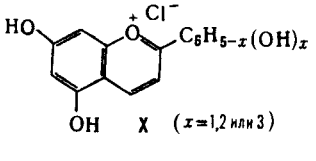
VII



VIII

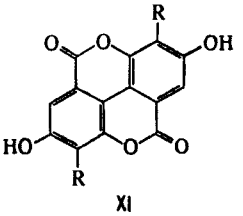


IX

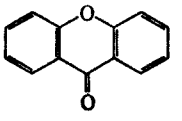


X (x = 1,2 или 3)

Среди К. п. этой группы имеются: производные кумариии, такие, как эллаговая к-та (XI; R = OH), широко распространенная в древесине мн. пород, напр. квебрахо колорадо (Quebracho colorado), и ее диметиловый эфир (XI; R = OCH_3), встречающийся в корнях рода молочая (Euphorbia formosana), и др.; производные ксантоиа (XII) – красители желтого цвета, напр. гентизии (1,7-дигидрокси-3-метоксиксаитон), раневелин (1,4,8-тригидрокси-3-метилксантон).

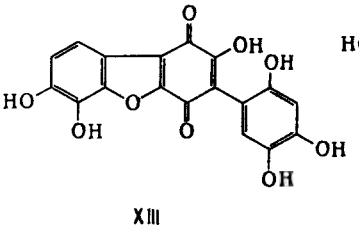


XI

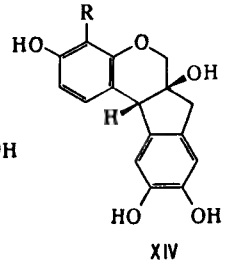


XII

К этой группе К. п. отиосятся также телефоровая к-та (XIII) – черно-фиолетовый краситель мн. видов грибов Thelephora, бразилии (XIV; R = H) и гематоксилии (XIV; R = OH), выделенные из древесины разл. видов красного дерева (Caesalpinia species) и кампешевого дерева (Haematoxylum campechianum). Эти бесцв. в-ва при крашении хлопка по алюминиевой протраве дают синевато-красные и фиолетовые окраски. Гематоксилин (на его осиове созданы красящие р-ры специфич. действия) применяют также для цитологич. диагностики рака.



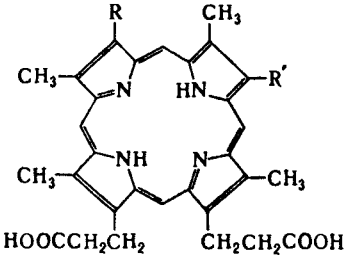
XIII



XIV

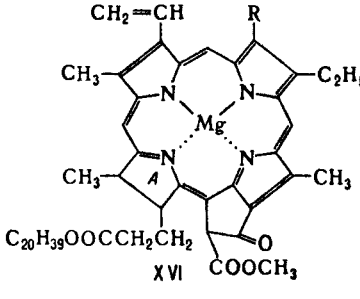
Азотсодержащие гетероциклы. К производным индола отиосятся наиб. древиие К. п. – *шдиго* и пурпур античный. Производные пиррола включают три важные группы красителей:

1. Красный пигмент эритроцитов крови *гемоглобин* – железосодержащий комплекс протопорфирина IX (XV; R = = R′ = CH=CH_2) и белка глобина. В природе встречается ряд аналогов протопорфирина IX; иаиб. близки ему по строению хлорокруопорфирии (XV; R = = CHO, R′ = CH=CH_2) – простетич. группа пигмента хлорокруорина, содержащегося в крови червей Spirographis, и мезопорфирии IX (XV; R = R′ = C_2H_5), встречающийся в амбре.



XV

2. Пигменты зеленых частей растений, содержащиеся в хлоропластах наряду с каротиноидами (в соотношении 3:1), – сине-зеленый хлорофилл *а* (XVI; R = = CH_3) и желто-зеленый хлорофилл *б* (XVI; R = CHO), играющие важиую роль в процессах фотосинтеза (см. *Хлорофиллы*). Кроме того, в растениях содержится также протохлорофилл *а* (коль-



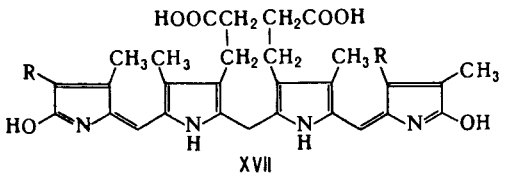
XVI

цо *А* в ф-ле XVI дегидрировано). К порфириновой группе пигментов относится и витамин B_{12}

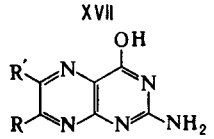
3. Желчные пигменты, типичными представителями к-рых являются билирубин (XVII, R = CH=CH_2), мезобилирубин (XVII; R = C_2H_5), уробилин (см. *Желчные пигменты*).

К производным феназина относятся 1-гидроксифеназин (гемипиоцианин), феназин-1-карбоновая к-та (желтые), 1-оксо-5-метил-1,2-дигидрофеназин (темио-синий), синтезируемые бактерией из рода Pseudomonas, и 1,6-дигидроксифеназин-5,10-диоксид, или иодинин (красный), вырабатываемый бактерией из рода Chromobacterim. К производным феназина относится также витамин B_2 (см. *Рибофлавин*)

Производные *птеридина* (XVIII; R = R′ = H) - широко распространенные пигменты, содержащиеся в крыльях бабочек и птиц, напр ксантоптерин (XVIII; R = H, R′ = OH), хризоптерин (XVIII, R = CH_3, R′ = OH) - желтые пигменты, эритроптерин [XVIII, R = C(OH)=C(OH)CH_2OH, R′ = H] - красные.



XVII



XVIII

О коричневых и черных полимерных пигментах, к-рые распространены в животных и растит. тканях и определяют окраску кожных покровов, волос, перьев, чешуи, кожуры плодов и др., см. *Меланины*.

Лит Барабой В А, Биологическое действие растительных фенольных соединений, К, 1976, Фрайштат Д М, Реактивы и препараты для микроскопии, М, 1980, Голиков В П, Природные органические красители музейных текстильных изделий, М, 1981, The chemistry of plant pigments, ed by C O Chichester, N Y - L., 1972, The flavonoids, ed. by J B Harborne, T J Mabry, J Mabry, L, 1975, The flavonoids· advance in research, ed by J B Harborne, T J Mabry, N Y, 1982; Britton S, The biochemistry of natural pigments, Camb, 1983 *Н С Вульфсон*

КРАСИ́ТЕЛИ СИНТЕТИ́ЧЕСКИЕ, орг. соединения, используемые для крашения различных (преим. волокнистых) материалов и изделий. Представляют собой гл. обр. окрашенные соед., нек-рые бесцветные соед., напр. *отбеливатели оптические*, а также соед., из к-рых красители образуются после нанесения на окрашиваемый материал, напр. азогены, фталоцианогены, кубогены, исходные в-ва для окислит. крашения Цвет красителя обусловлен наличием в его молекуле хромофорной системы - достаточно развитой открытой или замкнутой системы сопряженных кратных связей и связанных с ней электронодонорных и (или) электроноакцепторных заместителей (см. *Цветность органических соединений*). Кроме того, в молекулах красителей могут содержаться заместители, придающие им разл. св-ва, напр.: способность растворяться в водных (SO_3H, COOH, аммониевые или др ониевые группы) или неводных (додецил, *трет*-бутил или др. алкил) средах; образовывать внутрикомплексные соед с металлами (напр., группы OH и COOH в *орто*-положении друг к другу); химически связываться с окрашиваемым материалом (остаток моно- или дихлортриазина, группа $SO_2CH_2CH_2OSO_3H$ и др.).

К. с. должны образовывать окраски, устойчивые к разл. физ.-хим. воздействиям в процессах послед. переработки окрашенных материалов и при их эксплуатации, напр. к обработке горячей водой (заварка) и насыщ. паром (декатировка), к действию активного хлора, высоких т-р (в расплавах полимеров), света, морской воды, к погодным условиям, стирке, глажению, поту, трению в сухом и мокром состояниях. Эти св-ва оцениваются по пятибалльной шкале, только прочность к свету - по восьмибалльной. Набор требований, предъявляемых к красителю, определяется назначением и способом произ-ва окрашенного материала. Помимо устойчивости к разл. воздействиям, К. с. характеризуют также по ровноте окрасок, чистоте их оттенка.

Историческая справка

В течение мн. веков для крашения тканей, изготовления косметич. препаратов, а позднее и художеств. красок применяли *красители природные* - ализарин, индиго, кармин и др. (всего ок. 30). В 1771 действием HNO_3 на индиго получен первый К. с. - пикриновая к-та; в 1843 ее получили из более доступного сырья - фенола, что позволило в 1849 начать произ-во к-ты для крашения шелка. Возникновение пром-сти К. с. стало возможным лишь после открытия Н Н. Зининым (1842) универс. метода получения анилина и др. ароматич. аминов (см. *Зинина реакция*). В 1855 Я. Натансон получил из анилина красный К. с., вторично открытый в 1859 Э. Вергеном и названный фуксином (цвет фуксии). В 1856 У. Перкин-старший синтезировал розовато-лиловый мовеин (цвет мальвы). Огромная заслуга Перкина в том, что он оценил практич. значение своего открытия и уже через год начал пром. произ-во мовеина, а также иитробензола и анилина, необходимых для его произ-ва. Год 1856 считается датой возникновения пром-сти К. с., названной анилинокрасочной.

В 1858 П. Грисс открыл р-цию *диазотирования*, а в 1864 - *азосочетания*, что привело к синтезу азокрасителей. В 1869 К. Гребе и К. Либерман осуществили синтез ализариа, с к-рого началось произ-во антрахиноновых К. с.; в развитии его большую роль сыграл каталитич. способ получения 1-антрахинонсульфокислоты, открытый М. А. Ильинским. В 1880 А. Байер синтезировал индиго, пром. произ-во к-рого началось в 1896, после чего последовал синтез др. индигоидных К. с. В 1873 открыты сернистые К. с., а с 1893 организовано их пром. получение. В 1901 получен первый синтетич. кубовый краситель индантрои, в 1903 налажено произ-во полиметиновых К. с., в 1936 - фталоцианиновых. К нач. 20 в. К. с. почти полностью вытеснили прир. красители. Крупнейшие достижения после 2-й мировой войны - выпуск активных и дисперсных К. с. Общее число известных К. с. составляет св. 6500, а производимых в мире - ок. 1500.

До 1914 монополистом в области произ-ва К. с. была Германия, на долю к-рой (вместе с филиалами ее фирм за рубежом) приходилось ок. 90% мирового произ-ва, равного 150,3 тыс. т/год. В СССР анилинокрасочная пром-сть создана в годы первой пятилетки при активном участии видных ученых - Н. Н. Ворожцова-старшего, В. М. Родионова, М. А. Ильинского, А. Е. Порай-Кошица, В. А. Измайльского, Р. К. Эйхмана и др. К 1937 крупные пром. произ-ва К. с. организованы в 18 странах, и потребление красителей достигло 235 тыс. т/год. В 80-х гг. 20 в. произ-во К. с. составило 770–860 тыс. т/год, причем 70% этого кол-ва приходится на долю США, ФРГ, СССР, Японии, Англии, Швейцарии и Франции.

Термин «краситель» введен в 1908 А. Е. Порай-Кошицем.

Номенклатура

Красители выпускают в продажу обычно под торговыми названиями. За рубежом - это фирменные назв., защищенные патентами. Поэтому часто одинаковые по хим. строению К. с. разные фирмы выпускают под разл. названиями. Перечень выпущенных на рынок красителей с указанием фирмы-изготовителя, св-в и, если известно, строения приводятся в справочнике Colour Index.

В основе отечеств. номенклатуры лежит техн. классификация К. с. (см. раздел «Классификация»). Первое слово в названии К. с. определяет принадлежность к классу или группе по техн. классификации (напр., прямой, кислотный, катионный, жирорастворимый, пигмент), второе - цвет красителя (желтый, сине-черный, чисто-голубой, ярко-красный

и т. п.). Затем могут перечисляться наиб. важные св-ва красителя (напр., светопрочный, прочный) или указывается его принадлежность к классу по хим. классификации (напр., антрахиноновый, фталоцианиновый), а также специфич. области применения (для кожи, меха и т. п.). После слов в необходимых случаях вводят буквы, указывающие на оттенок окраски: Ж,К,С,З,О – соотв. желтоватый, красноватый, синеватый, зеленоватый, основной оттенок данного цвета; цифры перед буквами означают более резко выраженный оттенок (напр., красный 2С имеет более синеватый оттенок, чем красный С). Др. буквы указывают на особые св-ва красителя. Так, «Х» в назв. прямых К. с. означает, что устойчивость окраски к стирке м. б. повышена обработкой солями хрома, а в назв. кубовых и активных – что крашение можно производить по т. наз. холодному способу (при пониж. т-ре 30–40 °С), «М» в назв. прямых, кислотных и дисперсных К. с. указывает, что они являются комплексами металлов (Cu, Co или др.), в назв. кубовых – что они предназначены для крашения меха, в назв. лаков – что это соли марганца. Для нек-рых К. с. сохранились традиц. назв., напр. индиго, ализарин, сафранин.

Классификация

Существуют техн. (по областям применения) и хим. (по хим. строению) классификации К. с.

Первой пользуются в практич. работе – при применении и определении потребностей в данной группе К. с., при планировании и статистич. отчетности, второй – при изучении химии и технологии красителей.

Техническая классификация учитывает св-ва красителей, природу окрашиваемых материалов, способы крашения, характер связи красителя с субстратом. По р-римости К. с. делят на водорастворимые, нерастворимые в воде, иерастворимые в воде и орг. р-рителях и р-римые в орг. средах. К последним относятся *ацетонорастворимые красители, жирорастворимые красители, спирторастворимые красители.*

К водорастворимым относятся кислотные, основные, протравные, прямые, активные К. с.

Кислотные красители – гл. обр. соли сульфокислот, реже – карбоновых, а также аниоиные комплексы нек-рых красителей с металлами, преим. с Cr и Co; *основные красители* – соли орг. оснований. В водных р-рах кислотные К. с. диссоциируют с образованием цветных анионов, основные – цветных катионов. Обладают сродством к субстратам амфотерного характера (шерсть, натуральные шелк и кожа, синтетич. полиамиды); осиовиые К. с., применяемые для крашения полиакрилонитрильного волокна (наз. катиониыми красителями) обладают сродством к субстратам кислотного характера. Окрашивают из водных р-ров, вступая в солеобразование с имеющимися в молекулах указаниых субстратов основными или кислотными группами соответственно. Удерживаются на субстрате гл. обр. с помощью ионных связей. К целлюлозе сродства не имеют, но основные К. с. могут окрашивать целлюлозные материалы после предварит. обработки их («протравления») в-вами кислотного характера, напр. таннинами, фенольными смолами (т. наз. крашение по таннииовой или др. протравам).

Протравные красители содержат заместители, способные образовывать устойчивые комплексы с металлами. Не обладают достаточным сродством к целлюлозе, но закрепляются на ней по «протраве» солями металлов (напр., Cr^{3+}, Al^{3+}, Fe^{2+}) вследствие образования нерастворимых внутрикомплексных соед. (протравные К. с. для хлопка). При наличии кислотных групп обладают сродством к субстратам амфотерного характера и окрашивают их подобно кислотным К. с., причем при обработке солями металлов (гл. обр. Cr^{3+}) также образуется комплекс (протравные для шерсти, или хромовые К. с.).

Прямые красители – соли сульфокислот. В водных р-рах диссоциируют с образованием цветных анионов, обладающих сильно выраженной способностью к ассоциации. Обладают сродством к целлюлозным материалам и окрашивают их из водных р-ров в присут. электролитов (NaCl, Na_2SO_4 или др.) без протравы. Удерживаются на целлюлозных волокнах силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями.

Активные красители содержат в молекулах группы, способные в процессе крашения реагировать с OH-, NH_2- и др. группами окрашиваемых субстратов, образуя с ними устойчивые ковалентные связи. Окрашивают целлюлозные, белковые и синтетич. полиамидные материалы.

К нерастворимым в воде относятся кубовые, сернистые, дисперсные (к-рые м. б. и слаборастворимыми) К. с., к нерастворимым в воде и орг. средах – *пигменты органические* и лаки (напр., *лаки основные*), представляющие собой нерастворимые соли или внутрикомплексные соед. р-римых красителей; цвет и оттенок пигмента (лака) зависят не только от хим. природы, но и от структуры кристаллич. решетки и размеров частиц.

Кубовые красители содержат в молекуле две сопряженные друг с другом карбонильные группы; в щелочной среде восстанавливаются, напр. действием $Na_2S_2O_4$, с образованием р-римых солей (см. *Лейкосоединения*), обладающих сродством к целлюлозиым материалам. После крашения лейкосоединения под действием воздуха ($O_2 + CO_2$) переходят в исходный нерастворимый краситель, закрепляющийся в микропорах субстрата.

Сернистые красители аналогично кубовым при применении восстанавливаются под действием Na_2S в щелочной среде в р-римые лейкосоединения, обладающие сродством к целлюлозиым материалам.

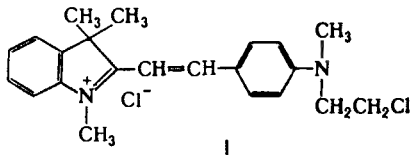
Дисперсные красители окрашивают ацетаты целлюлозы и синтетич. гидрофобные, гл. обр. полиэфирные, материалы из водных дисперсий. При крашении образуют твердый р-р в субстрате; удерживаются силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями.

Растворимые производные нерастворимых К. с. – *кубозоли*, тиозоли, *цианалы* – производные соотв. кубовых, сернистых, фталоцианиновых К. с. Их выпускают для упрощения процессов крашения и расширения областей применения. Обладают св-вами растворимых К. с. (прямых – кубозоли и тиозоли, основных – цианалы). После крашения кубозоли и тиозоли превращ. на субстрате в исходные нерастворимые в воде соотв. кубовые и сернистые красители, цианалы – в нерастворимые производные фталоцианиновых красителей.

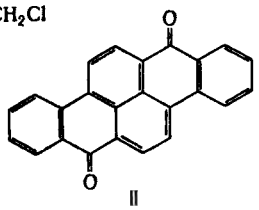
Особую группу представляют иерастворимые К. с., синтезируемые в процессе крашеиия непосредственно на субстратах из промежут. продуктов – *азогенов*, компонентов для окислит. крашения (чаще всего ароматич. амины, диамины и аминофенолы или их смеси), *кубогенов, фталоцианогенов*, образующих соотв. азокрасители, ариламиновые (гл. обр. азиновые), кубовые и фталоцианиновые красители.

Химическая классификация. До иедавнего времени строгой хим. классификации К. с. не существовало, т. к. в ее основе лежало неск. разных принципов: близость хим. строения, сходство методов получения и применения, наличие определенных структурных группировок. В приведеиной ниже классификации использован принцип общности хромофорных систем, к-рые м. б. легко выделены из общей структуры соединения. Такой подход, ие меняя по существу общепринятых хим. классов красителей, позволяет логически расположить их в определенной последовательности. У полиметиновых красителей (см. *Метиновые красители*) хромофорная система состоит из цепи свободных или замещенных метиновых групп с электронодонорным и электроноакцепторным заместителями на концах, причем заместители и часть метиновых групп могут входить в состав ароматич. или гетероциклич. остатков, напр. краситель катионный розовый 2С (ф-ла I). Хромофориая система аитроиовых красителей построена из шести и более конденсир. ароматич. колец с двумя сопряженными электроноакцепторными заместнтелями (карбонильные группы); таковы дибензопиренхинон (II), антантрон, пирантрон, виолантрон (III), изодибензантрон, образующие отдельные группы полициклич. кубовых красителей.

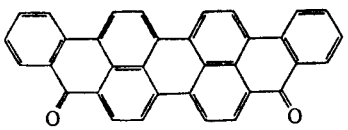
Для хромофорных систем *нитрокрасителей* и *нитрозокрасителей* характерно наличие ароматич. ядра с к.-л. электронодонорным заместителем и соотв. нитрогруппой (как в дисперсном желтом прочном 2К; IV) или нитрозогруппой (V).



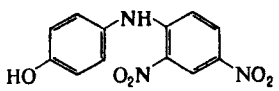
I



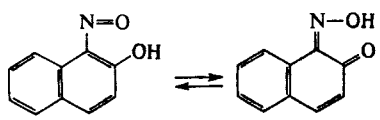
II



III

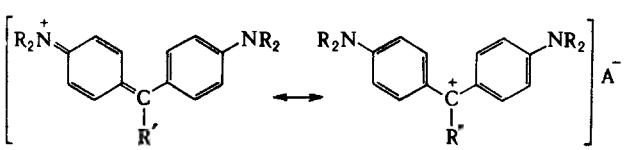


IV



V

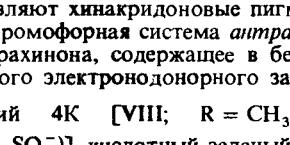
Хромофорная система *арилметановых красителей* – мезомерный катион:



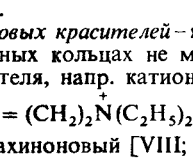
VI

Противоион A^- (напр., SO_3^- или COO^-) м. б. также ковалентно связан с молекулой красителя. Если R′ – неароматич. остаток, красители наз. диарилметановыми, напр. аурамин (VI; R = CH_3, R′ = NH_2), если ароматический – триарилметановыми, напр. малахитовый зеленый (R = CH_3, R′ = C_6H_5). Отдельные группы арилметановых К.с. – *ксантеновые красители* (напр., ф-лы VII; X = O) и *акридиновые красители* (VII; X = NH); особую подгруппу последних составляют **хинакридоновые пигменты.**

Хромофорная система *антрахиноновых красителей* – ядро антрахинона, содержащее в бензольных кольцах не менее одного электронодонорного заместителя, напр. катионный синий 4К [VIII; R = CH_3, R′ = $(CH_2)_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_2CH_3$ $(CH_3SO_4^-)$], кислотный зелеиый антрахиноновый [VIII; R = = R′ = 4-CH_3-2-$(HSO_3)C_6H_3$].

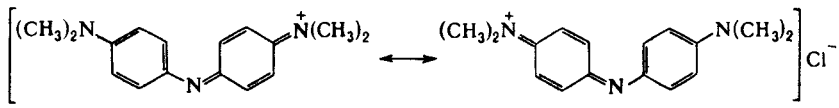


VII



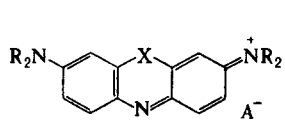
VIII

Хромофориая система *хининиминовых красителей* – мезомерный катион, иапр., как в зеленом Биндшедлера (IX).

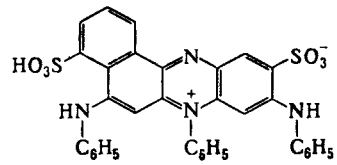


IX

В отдельных группах хиионимииовых К.с. ароматич. остатки в *орто,орто′*-положеииях к центр. атому N связаиы гетероатомами – это *оксазиновые красители* (ф-ла X, X = O), тиазиновые (X; X = S) и диазииовые К.с. (X; X = NH; см. *Азиновые красители*). Противоион A^- может образовывать с молекулой красителя ковалентную связь, как в кислотном темно-голубом (XI).



X

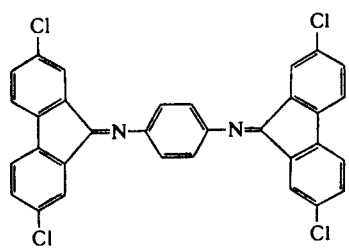


XI

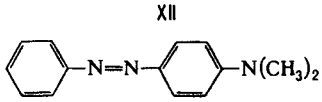
К диазиновым К.с. относятся синие индулины, черные нигрозины и продукты окисления анилина - полидиазиновые красители – пигмент глубоко-черный и *анилиновый черный.*

Хромофорные системы *азометиновых красителей* и самого миогочислениого по числу представителей класса К.с. – *азокрасителей* – содержат одну или неск. соотв. азометиновых групп —C=N— и азогрупп —N=N—, напр.

оранжевый дисазометиновый краситель (XII) и моноазокраситель жирорастворимый желтый Ж (XIII).

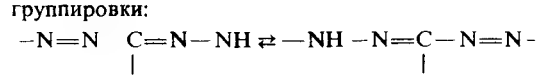


XII



XIII

В молекулах формазановых красителей (см. *Формазаны*) хромофорная система включает сопряженные азо- и гидразогруппировки:

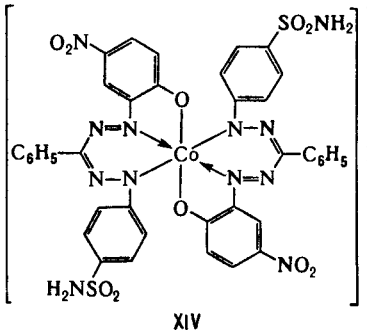


Эти К.с. применяют гл. обр. в виде комплексов с металлами, напр. XIV – оливковый краситель.

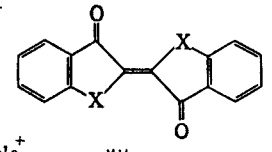
В хромофорной системе *индигоидных красителей* имеется один или два гетероциклич. остатка, в большинстве случаев индола или бензотиофена; она отличается отчетливо выраженной способностью к внутримол. поляризации (ионизации), обусловливающей достаточно глубокий цвет при сравнительно малой цепи сопряжения, напр. синий у индиго (XV; X = NH), синевато-красный у тиоиндиго красного С (XV; X = S). Имеются К.с., хромофорные системы к-рых состоят из гетероциклов, конденсированиых с ядром антрахинона или антрона – антрахиноназоловые, нафтоакридоно-

вые, нафтохиноксалиновые, антрапиридоновые, бензопиримидиновые, пиразолантроновые и мн. другие (см. *Полициклические кубовые красители*).

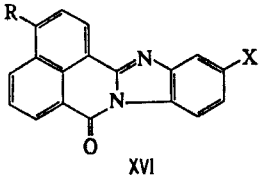
Хромофорные системы *перинонових красителей* включают *пери*-арилеиовые остатки, конденсированные с гетероциклами, напр. дисперсный желтый 43 ПЭ (XVI; X = H, R = C_6H_5CO), капрозоль желтый 43 (XVI; X = Cl, R = H).



XIV



XV



XVI

Хромофорная система *макрогетероциклических красителей*, из к-рых наиб. важны фталоцианиновые, построена из ароматич. или гетероциклич. остатков, связанных в единый макрогетероцикл мостиками из атомов С или гетероатомов. В осн. красители этого класса применяют в виде комплексов с металлами.

Производство, выпускные формы, применение

Произ-во К.с. – отрасль пром-сти тонкого орг. синтеза. К.с. получают в результате проведения многостадийного хим. синтеза из промежуточных продуктов, производимых, в свою очередь, из ароматич. и гетероароматич. соед., вырабатываемых угле- и нефтехим. пром-стью. Часто из одного промежут. продукта получают несколько К.с. Промежут. продукты, кроме того, широко используют для произ-ва лек. в-в, пестицидов, ростовых в-в и мн. др. продуктов. Как правило, произ-во промежут. продуктов организовано на заводах, к-рые вырабатывают К.с.

Для пром-сти К.с. характерны: многоассортиментность (большое число марок К.с.), малотоннажность отдельных произ-в, многостадийность получения большинства красителей (иногда 10 и более стадий). Это затрудняет механизацию и автоматизацию произ-ва и, следовательно, улучшение экономич. показателей.

Осн. пути прогресса в пром-сти К.с.: разработка для каждого вида крашения триад К.с. (желтый – пурпурный – голубой), смешением к-рых по данным расчета цветности на ЭВМ можно получить смесовые марки К.с. любых цветов и оттенков; организация гибких произ-в, позволяющих с помощью небольшого числа аппаратов повыш. мощности производить широкий ассортимент продукции; изыскание возможностей использования одних и тех же промежут. продуктов для синтеза возможно большего числа К.с. и применения в качестве промежут. продуктов соединений, производимых для синтеза лек. в-в, пестицидов, фотоматериалов и др.

Полученные в результате хим. синтеза К.с. обычно мало пригодны для непосредств. применения в крашении и особенно в печатании. Чтобы красители были удобны в применении и для повышения степени их использования (напр., исключение мех. потерь, более полная выбираемость из красильных ванн) из них готовят выпускные формы. Это стандартизов. товарные формы, в к-рых К.с. поступают потребителям; кроме красителя, взятого в строго определенной концентрации, в их состав входят разл. вспомогат. в-ва. Осн. выпускные формы: непылящие порошки, содержащие краситель, ингибитор пыления (напр., авиац. или трансформаторное масло, силоксановая жидкость либо дибутилфталат; в кол-ве обычно ок. 1,5%), диспергатор, смачиватель (для нерастворимых в воде), соль минер. к-ты – обычно NaCl, Na_2SO_4 или Na_2CO_3 (для водорастворимых), стабилизатор и др.; гранулы, содержащие краситель, связующее, диспергатор, смачиватель; пасты, содержащие краситель, смачиватель, диспергатор, антифриз; жидкости – р-ры красителей гл. обр. в воде, реже в орг. р-рителях. На основе одного и того же К.с. может быть приготовлено неск. выпускных форм. Так, прямые, кислотные, протравные и активные К.с. производят в виде непылящих порошков, реже гранул и жидкостей, кубозоли – в виде непылящих порошков, катионные – в виде р-ров и непылящих порошков.

Применяют К.с. для крашения волокон и разл. текстильных материалов, кожи, мехов, бумаги, древесины и др.; р-римые в орг. средах К.с. – для окрашивания бензинов, парафина, спиртов, восков, растит. жиров, синтетич. волокон при получении их формованием в массе, пластмасс, резин. К.с. используют также в цветной и черно-белой кинематографии и фотографии, в электрофотографии аналит. химии, в медицине (ср-ва диагностики, при биохим. исследованиях), в жидкостных лазерах, в разл. физ. приборах в качестве полупроводников и элементов, обладающих фотопроводимостью и нек-рыми др. св-вами, как катализаторы.

О применении К.с. см. *Крашение бумаги, Крашение древесины, Крашение кожи, Крашение меха, Крашение волокон* и т. п., *Печатание тканей*.

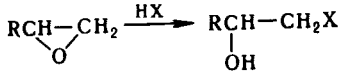
Лит · Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т 1–6, Л., 1956–77, Аналитическая химия синтетических красителей, пер. с англ., Л., 1979; Эфрос Л. С., Горелик М. В., Химия и технология промежуточных продуктов, Л., 1980; Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984, Гордон П., Грегори П., Органическая химия красителей, пер. с англ., М., 1987; Лисицын В. Н., Химия и технология промежуточных продуктов, М., 1987, Colour index, 3 ed., Bradford, 1971 *Б. И. Степанов*

КРА́СКИ, однородные суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в пленкообразователях, дающие после высыхания твердые непрозрачные покрытия. Могут содержать также р-рители, пластификаторы, отвердители, сиккативы, стабилизаторы, структурообразователи, матирующие в-ва и др. добавки. К. подразделяют по виду пленкообразователя. Так, основой эмалевых К. (или просто *эмалей*) служат лаки, *масляных красок* – высыхающие масла или олифы, *силикатных красок* – жидкое стекло, клеевых красок – водные р-ры растит. и животных клеев, дисперсионных – дисперсии плеикообразователей в воде (см. *Водоэмульсионные краски*) или орг. р-рителях. К дисперсионным относят также *порошковые краски* (аэродисперсии). Кроме того, К. делят по областям применения, напр. автомобильные, строительные, полиграфические, художественные.

Получают К. смешением пигментов и наполнителей с пленкообразователем, после чего полученную суспензию подвергают диспергированию («перетиру») для разрушения агрегатов пигментов до частиц требуемых размеров и равномерного распределения их в пленкообразователе. Диспергирование твердых и абразивных, а также плохо смачивающихся пигментов производят в стальных шаровых мельницах с металлич. шарами или в мельницах с футеровкой и шарами из керамики, низковязких суспензий – в шаровых мельницах с мешалкой (аттриторах) и бисерных мельницах непрерывного действия (мелющее тело – стеклянный бисер диаметром 1–2 мм или кварцевый песок). Для диспергирования вязких суспензий применяют валковые краскотерочные машины, имеющие гранитные или стальные валки с полированной пов-стью. Полученную после диспергирования пигментную пасту смешивают с оставшимся кол-вом пленкообразователя, др. компонентами краски и фильтруют. Осн. показатели К. – степень перетира, цвет, укрывистость, содержание нелетучих компонентов, вязкость, скорость высыхания (отверждения). К. наносят на окрашиваемую пов-сть распылением, кистью, окунанием и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*). Применяют в разл. областях народного хозяйства и в быту для защитной и декоративной окраски металла, дерева, бетона, в полиграфии и др.

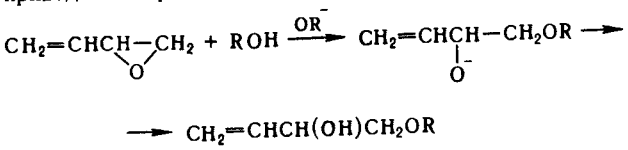
Лит.: Горловский И. А., Козулин Н. А., Оборудование заводов лакокрасочной промышленности, 3 изд., Л., 1980; Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г., Кочнова З. А., Химия и технология пленкообразующих веществ, М., 1981.
В. Ю. Эрман.

КРАСУ́СКОГО ПРА́ВИЛО: эпоксидный цикл раскрывается преим. по связи между атомом кислорода и менее замещенным (или несущим меньший заместитель) углеродным атомом:

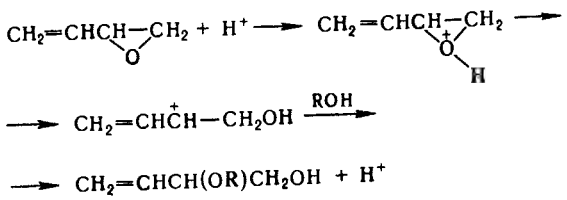


Раскрытие цикла по К. п. происходит под действием разл. соед. (H_2O, NH_3, HCN, H_2S, ROH, RSH, RCOOH, RHal и др.) в нейтральной среде или в присут. основных (напр., щелочи, алкоголяты) катализаторов.

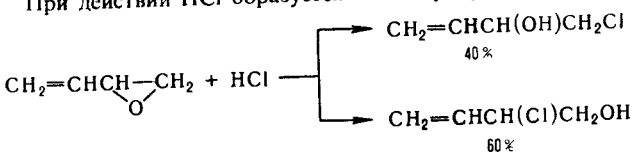
Р-ция обычно протекает как бимолекулярное нуклеоф. замещение S_N2. Так, р-ция спиртов с бутадиеноксидом в присут. основных катализаторов идет через стадию присоединения остатка спирта OR к первичному атому С и приводит к образованию первичных эфиров:



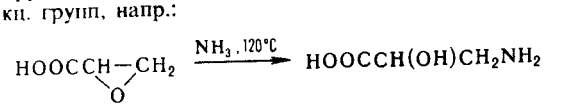
В присут. кислых катализаторов ($AlCl_3$, BF_3 и др.) имеет место нарушение К. п. р-ция протекает по механизму S_N1 через образование оксониевого соед., раскрытие цикла к-рого приводит к устойчивому карбкатиону; осн. продукт р-ции - вторичный эфир, напр.:



При действии HCl образуется смесь продуктов:



Нарушение К. п. также имеет место при наличии в кольце функц. групп, напр.:



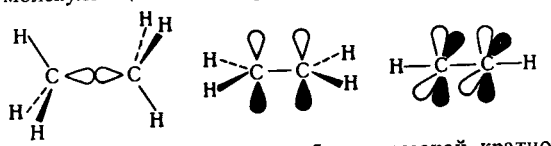
Правило сформулировано К. А. Красуским в 1911.

Лит.: Малиновский М. С., Окиси олефинов и их производные, М., 1961.
Л. А. Яновская.

КРА́ТНЫЕ СВЯ́ЗИ, хим. связи двухцентрового типа, к-рые в отличие от простой связи образованы более чем одной парой электронов. По числу пар электроиов, образующих К. с., различают двойные, тройные и четверные связи.

В приближении *молекулярных орбиталей методов* К. с. сопоставляются с мол. орбиталями, к-рые по св-вам симметрии делят на σ-, π- и δ-орбитали. π-Орбитали антисимметричны относительно плоскости, проходящей через связь. В многоатомных молекулах эта плоскость является общей для всей молекулы или для мол. фрагмента, включающего эту связь. δ-Орбитали антисимметричны относительно двух взаимно перпендикулярных плоскостей, проходящих через связь. При образовании К. с. возникает, как правило, одна (или более) σ-орбиталь и обязательно хотя бы одна π- или δ-орбиталь. По этой причине составляющие К. с., определяемые π- или δ-орбиталями, наз. соотв. π- или δ-связями.

Атомы непереходных элементов в молекулах и ионах м. б. связаны простой, двойной и тройной связями. Образование простой δ-связи С—С в молекуле этана соотносят с перекрыванием двух sp^3-гибридных орбиталей атомов углерода. В молекуле этилена кроме σ-связи С—С присутствует одна, а в молекуле ацетилена с тройной связью – две π-связи:



Четверная связь (и м. б. связи более высокой кратности) характерна только для переходных металлов. δ-Перекрывание ведет к образованию четверных связей в солях октагалогенодиренат-аниона $Re_2Hal_8^{2-}$, карбоксилатах молибдена и вольфрама $M(OOCR)_4$, внутрикомплексных соед. хрома и ванадия M_2A_2, где A – 2,6-диметоксифенил.

Энергетич. вклады, приходящиеся на связи разл. типов, неравноценны. Обычно энергия π-связи составляет в среднем около 80% энергии σ-связи, а вклад δ-связи оценивается, напр., в солях октахлородиренат-аниона всего в 14% от полной энергии связи. Чем выше кратность связи, тем больше ее прочность (энергия диссоциации), короче межатомное расстояние и больше силовая постоянная связи (см. табл.).

ДЛИНЫ (нм) И ЭНЕРГИИ (кДж/моль) НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ И КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ

Связь	Длина	Энергия	Связь	Длина	Энергия
C – C	0,154	343	C – O	0,143	351
C : C	0,133	615	C=O	0,123	711
C≡C	0,121	812	C≡O	0,113	1096
C – N	0,147	293	Mo – Mo	0,256	–
C = N	0,122	615	Mo = Mo	0,250	
C≡N	0,115	879	Mo ≡ Mo	0,220	592
			Mo≡Mo	0,210	640

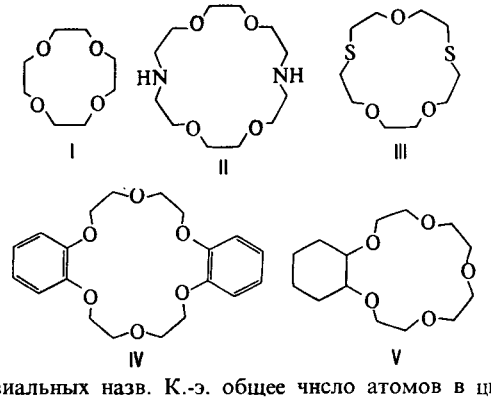
Две или больше К. с. могут образовывать в хим. соединении системы кумулированных и сопряженных связей. В первом случае две двойные связи примыкают к одному и тому же атому как, напр., в аллене $H_2C=C=CH_2$; во втором двойные или (и) тройные связи разделены одной простой, как, напр., в 1,3-бутадиене $H_2C=CH-CH=CH_2$ или акрилоинтриле $H_2C=CH-C\equiv N$. В сопряженных системах кратность связи не м. б. определена целым числом. Мерой кратности связи (заселенности ее электронами) служит дробная величина порядка связи, расчет к-рой осуществляется обычно при помощи методов квантовой химии.

Лит.: Гиллеспи Р., Геометрия молекул, пер. с англ., М., 1975; Коттон Ф. А., Уолтон Р., Кратные связи металл – металл, пер. с англ., М., 1985.
В. И. Минкин.

КРА́ТНЫХ ОТНОШЕ́НИЙ ЗАКО́Н: если два элемента образуют неск. соед., то массы одного элемента, приходящиеся на единицу массы другого, относятся как целые числа. Напр., в соед. NO и NO_2 на 1 мас. ч. азота приходится соотв. 1,14 и 2,28 мас. ч. кислорода; отношение указанных мас. ч. кислорода равно 1 : 2. К. о. з. обусловлен существованием атомов и молекул (в приведенном примере выполнению К. о. з. соответствуют формулы NO и NO_2, выражающие атомный состав молекул). Устаиовлеиие К. о. з. явилось одним из наиб. убедительных свидетельств правильности атомно-молекулярной теории строения в-ва. К. о. з. – один из законов *стехиометрии,* строго выполняется для стабильных газообразных соединений. Для мн. кристаллич. соед. (особенно неорганических) наблюдаются отклоиения от К. о. з. (см. *Нестехиометрия*). Закои открыт Дж. Дальтоном в 1803.
С. И. Дракин.

КРА́УН-ЭФИ́РЫ (краун-соединения), макрогетероцикличе. соед., содержащие в цикле св. 11 атомов, из к-рых не менее

4-гетероатомы, связанные между собой этиленовыми мостиками; являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов. Структура простейшего К.-э. представлеиа ф-лой I. Если один или неск. атомов О заменены атомами N или S, соответствующие соед. наз. азакрауи- или тиакраун-эфирами (см., напр., ф-лы II и III). К.-э., конденсированные с одним или неск. бензольными или циклогексановыми кольцами, называют соотв. бензокраун- и циклогексанокраун-эфирами (см., напр., ф-лы IV и V). Известны также краун-соединения, содержащие в цикле гетероатомы P, Si, As или др., амидные, сложноэфирные или др. функц. группы.



I II III IV V

В тривиальных назв. К.-э. общее чнсло атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, к-рые ставят соотв. перед и после слова «крауи», напр. 12-краун-4 (ф-ла I), 1,10-диаза-18-краун-6 (II), 1,7-дитиа-15-краун-5 (III), дибензо-18-краун-6 (IV), циклогексано-15-краун-5 (V). Такие назв. одиозначно не определяют структурную ф-лу соединения. По иоменклатуре ИЮПАК, соед. I и II наз. соотв. 1,4,7,10,13-тетраоксациклододекан и 1,4,10,13-тетраокса-7,16-диазациклооктадекан.

К.-э.-вязкие жидкости или кристаллич. в-ва; хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, слабо-в воде; 12-краун-4, 15-краун-5 и азакраун-эфиры хорошо раств. в воде. Хим. св-ва определяются природой гетероатома и функц. групп в молекуле. К.-э. образуют устойчивые липофильные комплексы с катионами металлов, в осн. щелочных и щелочно-земельных. При этом катион включается во внутримол. полость К.-э. и удерживается там благодаря ион-дипольному взаимод. со всеми гетероатомами. Наиб. устойчивы комплексы с катионами, геом. параметры к-рых соответствуют полости К.-э. (табл.).

Р-римость соед., катион к-рого попадает в полость К.-э., возрастает, что позволяет солюбилизировать соли щелочных и щел.-зем. металлов в малополярных р-рителях. Анион в р-ре слабо сольватирован, что приводит к росту его нуклеофильности и основности. К.-э. способны экстрагировать соли металлов и нек-рые орг. соед. (амины, аминокислоты и др.) из водной фазы в органическую и осуществлять их транспорт через жидкие мембраны. Биол. активиость К.-э. обусловлена их влиянием на ионную и субстратную

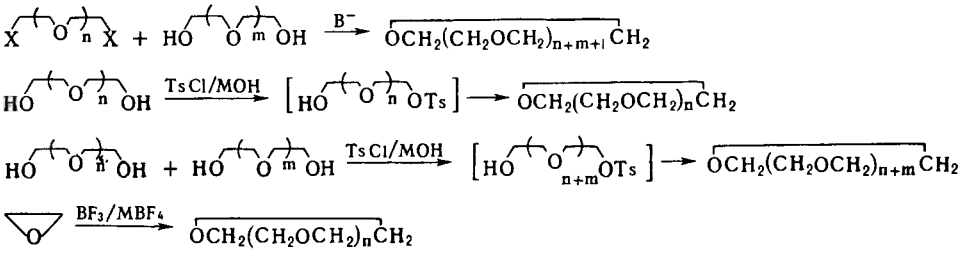
ЗНАЧЕНИЯ ЛОГАРИФМОВ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ КРАУН-ЭФИРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Соединение	Р-ритель	Катионы						
		Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
15-Краун-5	H_2O	0,70	0,74	0,62	0,80	—	1,95	1,71
18-Краун-6	H_2O	0,80	2,03	1,56	0,99	0,5	2,72	3,78
	CH_3OH	4,36	6,05	5,35	4,62	2,51*	5,00*	6,00*
Дибензо-18-краун-6	H_2O	1,16	1,67	1,08	0,83		1,00	1,95
	CH_3OH	4,36	5,00		3,55			4,28
Диаза-18-краун-6	CH_3CN	4,30	4,32	3,37	2,48	—	2,56	2,97
	CH_3OH	1,00	2,04	1,20	–	—	—	—

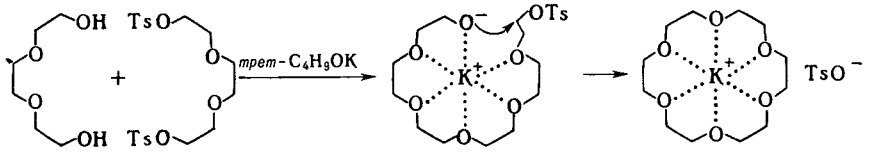
* Р-ритель - 70%-ный водный р-р CH_3OH.

проницаемость биол. мембран, а также на ферментные системы. К.-э. проявляют психотропную, кардиотропную, противомикробную и противопаразитарную активиость, обеспечивают выведение тяжелых металлов из организма.

К.-э. получают в осн. конденсацией дигалогеналкаиов или диэфиров *п*-толуолсульфокислоты (дитозилатов) с полиэтиленгликолями в ТГФ, диоксане, диметоксиэтане, ДМСО или *трет*-бутаноле в присут. оснований (гидриды, гидроксиды, карбонаты и др.), внутримол. циклизацией моиотозилатов полиэтиленгликолей в диоксане, диглиме или ТГФ в присут. гидроксидов щелочных металлов, а также циклоолигомеризацией этиленоксида в присут. BF_3 и борофторидов щелочных и щел.-зем. металлов, напр.:

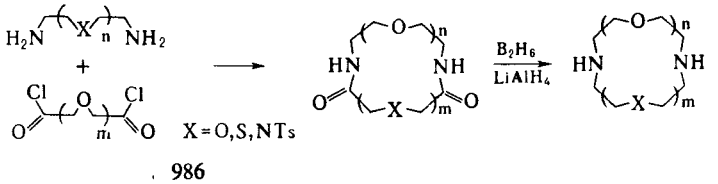


Выход К.-э. зависит от природы присутствующего катиона металла, что объясняется его координацией с образующимися на первой стадии алкоголят-анионами, напр.:

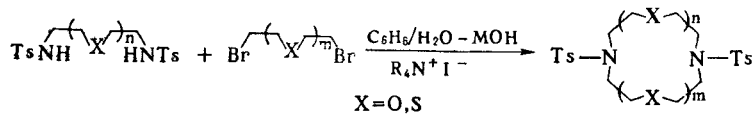


В таком предшественнике К.-э. реакц. центры максимально сближены, что способствует дальнейшей внутримолекулярной циклизации (матричный эффект). Наиб. каталитич. эффект проявляют катионы, образующие с К.-э. прочный интермедиат.

Азакраун-эфиры получают: 1) ацилированием ди- или полиаминов с частично защищенными аминогруппами хлорангидридами дикарбоновых к-т в условиях большого разбавления с послед. восстановлением образующихся макроциклич. диамидов:



2) алкилированием дитозилдиаминов дигалогенопроизводными или дитозилатами гликолей в присут. гидридов или гидроксидов щелочных металлов, а также в условиях межфазного катализа, напр.:



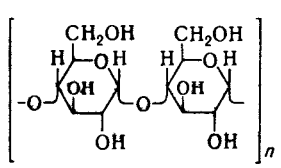
Тиакраун-эфиры получают из тиааналогов полиэтиленгликолей аналогично обычным К.-э. или алкилированием дитиолов дигалогенидами или дитозилатами в присут. оснований.

К.-э. применяют для концентрирования, разделения, очистки и регенерации металлов, в т. ч. лантанондов, для разделения нуклидов, энантиомеров; для создания ион-селективных датчиков и мембран; в качестве катализаторов в р-циях, проходящих с участием анионов; для изучения механизма транспорта ионов в биол. системах; как лек. препараты, пестициды, антидоты.

Лит. Овчинников Ю А, Иванов В Т, Шкроб А М, Мембранно-активные комплексоны, М, 1974, Богатский А В, «Биоорган химия», 1983, т. 9, № 11, с 1445 82, Jong F. de, Reinhoudt D N., Stability and reactivity of crown-ethers complexes, L [a.o.], 1981, Hiraoka M, Crown compounds their characteristics and applications, Amst., 1982; Gokel G W, Korzeniowski S H, Macrocyclic polyether synthesis, B., 1982. *Н Г Лукьяненко*

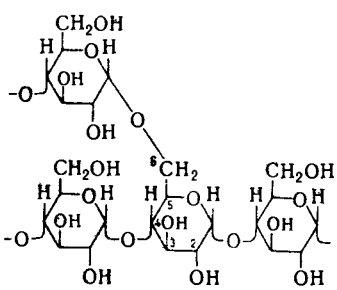
КРАХМАЛ, главный резервный полисахарид растений; накапливается в виде зерен в клетках семян, луковиц, клубней, а также в листьях и стеблях. Бесцв. аморфное в-во, не раств в холодной воде, диэтиловом эфире, этаноле, в горячей воде образует клейстер; $[\alpha]_D$ от + 180 до + 210°. В зернах К. содержатся 98–99,5% полисахаридов и 0,5–2% неуглеводных компонентов (в т. ч. липиды, белки, зольные элементы).

К. представляет собой смесь линейного (амилозы) и разветвленного (амилопектина) полисахаридов. Амилоза построена гл. обр. из остатков α-D-глюкопиранозы с 1 → 4-связями. В зависимости от вида растения мол. м. амилозы колеблется от 150 тыс. (рисовый, кукурузный К.) до 500 тыс. (картофельный К.).



Амилоза

Молекулы амилопектина сильно разветвлены и состоят из фрагментов амилозы (ок. 20 моносахаридных остатков), связанных между собой α-1 → 6-связями. Мол. м. 10^6–10^9. В структуре амилопектина различают центр. цепь с кол-вом звеньев более 60, несущую остаток глюкозы со своб. восстанавливающей группой, короткие цепи из 15–20 остатков (S-цепи), расположенные на периферии молекулы и внутри нее, и длинные (ок. 45 звеньев) L-цепи (см рис.). По строению амилопектин близок к *гликогену*. В воде амилопектин, также как амилоза, образует мицеллярные р-ры.



Участок молекулы амилопектина

Соотношение амилозы и амилопектина в К. зависит от вида растения и стадии его развития. В среднем К. содержит 15–25% амилозы и 75–86% амилопектина; в результате селекции выделены сорта растений, К. к-рых обогащен одним из полисахаридов.

Фракционирование К. на амилозу и амилопектии проводят избират. извлечением амилозы горячей водой из крахмальных зерен или ее осаждением в виде комплексов с бутанолом или тимолом после диспергирования К. в кипящей воде или ДМСО. В хроматографич. методах разделения используют способность амилозы к адсорбции на целлюлозе в присут. этанола и мочевины, а также преимуществ. связывание амилопектина с лектинами типа конканавалина А

Нек-рые виды К. содержат также низкомол. («аномальную») амилозу со зиачит. кол-вом ветвлений или низкомол. амилопектин с 13–15 звеньями (фитогликоген).

В теплой воде зерна К. набухают и небольшая часть полисахаридов переходит в р-р. При определенных т-рах, различных для К. разных растений, происходит клейстеризация К., проявляющаяся в сильном разбухании крахмальных зерен, их разрыве и образовании более или менее однородного р-ра – крахмального клейстера. Процесс клейстеризации заключается, по-видимому, в разрыве водородных связей, соединяющих элементы структуры крахмальных зерен, сочетающемся с набуханием. Т-ра клейстеризации картофельного К. 55–65, пшеничного 60–80, кукурузного 65–70, рисового 70–80 °С. Из клейстера и р-ров амилозы при длит. хранении выпадает амилоза; этот процесс наз. ретроградацией.

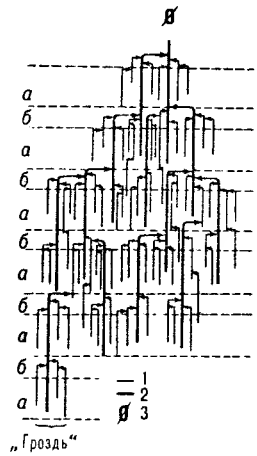


Рис Модель структуры амилопектина 1 S-цепь, 2 L-цепь, 3 восстанавливающий остаток, *а* - компактная область с упорядоченной кристаллич структурой, *б* область, не обладающая кристалличностью

По хим. св-вам К. – типичный представитель *полисахаридов*. В обычных условиях К. образует по гидроксильным группам простые или сложные эфиры и окисляется солями иодной к-ты. Действие нек-рых реагентов, напр. формальдегида, фосфорной к-ты и эпихлоргидрина, приводит к производным К., содержащим поперечные сшивки.

С иодом и полярными орг. в-вами К. образует соед. включения (клатраты). Такие соед. с иодом окрашены в характерные цвета – синий ($\lambda_{макс}$ 620–680 нм) для амилозы и красный ($\lambda_{макс}$ 520–555 нм) для амилопектина. Молекулы амилозы в этих комплексах образуют вокруг молекулы иода спираль, каждый виток к-рой содержит 6 остатков глюкозы.

При термич. обработке сухого К. (т-ра ок. 300 °С), γ-облучении, кислотном или ферментативном гидролизе получают продукты его частичного расщепления – разл. *декстрины*.

Известны многочисл. ферменты (гл. обр. *амилазы*), катализирующие гидролиз К. Избират. гидролиз α-1 → 6-связей в К. может быть осуществлен под действием изоамилазы и пуллуланазы. При действии трансглюкозилаз нек-рых бактерий К. превращ. в циклич. олигосахариды – циклоамилозы (циклодекстрины).

Количественно К. и его компоненты определяют гравиметрически (осаждение иодом), амперометрич. и потенциометрич. титрованием, спектрофотометрически (комплексы с иодом), а также с помощью кислотного и ферментативного гидролиза. В последних случаях образующуюся глюкозу определяют хим. или ферментативными методами.

Биосинтез К. в растениях осуществляется глюкозилтрансферазами, переносящими остатки глюкозы от молекул нуклеозиддифосфатглюкозы на растущие цепи с образованием α-1 → 4-связей, и ветвящим ферментом, перестраивающим линейные цепи в разветвленные. К., накапливающийся в

листьях, быстро превращ. в сахарозу, к-рая переходит из листьев в семена, клубни и луковицы, где сахароза снова превращ. в К., откладывающийся на длит. хранение. Расщепление К. в растениях осуществляется под действием фосфорилаз (фосфоролиз К.) и гидролитич. ферментов. Потребности человека в углеводах покрываются гл. обр. К., содержащимся в растит. пище - хлебе, картофеле, крупах и т. п.

В пром. масштабе К. получают гл. обр. из картофеля и кукурузы, в меньшей степени - из риса, пшеницы, батата, саговой пальмы, сорго и др. растений. Из измельченного сырья после вымывания К. водой, отделения отходов и осаждения К. из промывной жидкости (крахмального молока) на центрифуге получают сырой К. с влажностью до 36%; после очистки от белков, липидов и др. в-в его обезвоживают и сушат до влажности 20% (чистый К.).

К. применяют в пищ. пром-сти в качестве загустителей и желирующих ср-в; в биотехнологии - для произ-ва патоки, разл. декстринов (мальтина, циклоамилозы) и глюкозы; в бродильной пром-сти - в качестве сырья для произ-ва этилового и бутилового спиртов, ацетона, глюконовой, лимонной и молочной к-т, глицерина и др. (см. *Брожение*). К. применяют также в качестве клеев, в микробиол. средах при произ-ве ферментов, антибиотиков, витаминов и др. биопрепаратов, используют для шлихтования тканей и бумаги, изготовления амилозных полимерных пленок, легко поддающихся биодеградации.

Применяют также модифицир. К., к-рый получают соответствующей технол. или хим. обработкой чистого К. Так, частично гидролизованный, окисленный гипохлоритом (окисленный), сшитый фосфорной к-той (фосфатный) и быстроиабухающий К. используют в пищ. и фармацевтич. пром-сти, ацетилированный - при произ-ве пленок и волокои, гидроксиэтилированный - в текстильной и бумажной пром-сти, алкилпроизводные К. - в качестве клеев и пластификаторов. Объем мирового произ-ва К. ок. 20 млн. т/год.

Лит.: Рихтер М., Аугустат З., Ширбаум Ф., Избранные методы исследования крахмала, пер. с нем., М., 1975; Химия и технология крахмала. Промышленные вопросы, пер. с англ., М., 1975; Степаненко Б. Н., Химия и биохимия углеводов (полисахариды), М., 1978; Крахмал и крахмалопродукты, М., 1985 (Современная технология); Панов В. П., Жбанков Р. Г., Внутри- и межмолекулярные взаимодействия углеводов, Минск, 1988; Seidemann J., Stärke-Atlas, B. Hamb., 1966; The polysaccharides, v. 2-3, N.Y. [a.o.], 1983-85; Duffus C. M., Duffus J. H., Carbohydrate methabolism in plants, L. N.Y., 1984; Starch: properties and potential, ed. by T. Galliard, Chichester, 1987.

Л. И. Лиевич.

КРАШЕ́НИЕ БУМА́ГИ, проводят с целью увеличения ее белизны или придания определенного цвета. Процесс сложен из-за неоднородности бумажной массы, обусловленной разл. содержанием целлюлозы и лигнина (см. *Бумага*), к-рые неодинаково окрашиваются красителями одного и того же класса. Последние должны полностью фиксироваться волокнами бумаги, обладать высокой р-римостью в воде, давать однородные, яркие и интенсивные окраски, обладающие свето- и водостойкостью, а иногда и спец. св-вами (напр., масло- или щелочестойкостью). О физ.-хим. основах К. б. см. *Крашение волокон.*

При крашении бумажной массы водный р-р красителя или суспензию пигмента приливают к предварительно размолотой массе волокнистых материалов, находящейся в аппаратах (роллах) или мешательных бассейнах. Бумажную массу из беленой целлюлозы окрашивают преим. прямыми красителями; из небеленой целлюлозы вследствие присут. в ней значит. кол-в лигиина, не имеющего сродства к этим красителям, лучше окрашивать основными красителями или смесями их с прямыми. Древесная бумажная масса и смеси ее с целлюлозой также хорошо окрашиваются основными красителями и нек-рыми катионными, т. к. лигнин и его производные образуют с ними нерастворимые соединения. Основные красители можно использовать и для К. б. из беленой целлюлозы, но в этом случае необходимы вспомогат. добавки, наполнители, синтетич. смолы и (или) др. в-ва, осаждающие красители на бумаге в виде нерастворимых соединений.

Если требуется повыш. светостойкость окраски, особенно пастельных и средних тонов, для К. б. применяют синтетич. орг. пигменты, к-рые используют в тонкодисперсной форме (размер частиц 2-3 мкм), напр. пигменты В и ВСО (СССР), картазоли (Швейцария), пигмазоли (ФРГ), пигментные формы кубовых (порошки для крашения Д) и сернистых красителей. Дешевые сорта картона и техн. бумаг окрашивают неорг. прир. и синтетич. пигментами - желтыми железоокисдными, милори, ультрамарином или др., а также смесями пигментов с водорастворимыми красителями разных классов. Для К. б. в черный и серые тона применяют водные дисперсии техн. углерода (сажи), напр. пигмент черный В, а также водорастворимый нигрозин; глубокий черный цвет достигается при подцветке прямыми черными красителями. Чтобы улучшить фиксацию пигментов всех типов и кислотных красителей на волокне, в бумажную массу необходимо ввести добавку $(NH_4)_2SO_4$, а также повыш. кол-ва канифольного клея и др. проклеивающих в-в.

Для увеличения белизны бумаги бумажную массу подцвечивают (подсинивают). Используемые для этого красители и пигменты должны максимально отражать сине-фиолетовую часть спектра и поглощать желтовато-оранжевую. Этим требованиям наиб. отвечают красители и пигменты синих и фиолетовых цветов - основные, кислотные трифенилметановые, фталоцианиновые. Для получения большего эффекта употребляют смеси указанных красителей и пигментов. Широко применяют и *отбеливатели оптические,* к-рые для усиления эффекта можно совмещать с нек-рыми красителями для подцветки. Т. к. лигнин гасит флуоресценцию, оптич. отбеливатели непригодны для крашения бумажных масс, содержащих его.

Крашение поверхности бумаги проводят на бумагоделательных машинах при ее изготовлении или нв спец. красильных машинах, в к-рых бумага из рулонов протягивается системой валиков через красильную ванну, отжимается и сушится. Краситель за 5-10 с отлагается преим. на пов-сти бумажного полотна. Применяют уксусиокислые р-ры основных красителей, водные р-ры кислотных и прямых красителей, суспеизии тонкодисперсных пигментов. Основные красители, обладая невысокой ровняющей способностью, образуют интенсивные и яркие окраски. Кислотные красители, не обладая сродством к целлюлозе и лигнину, равномерно проникают в бумагу, обеспечивая высокую ровноту окраски, к-рая, однако, недостаточио водостойка; для ее повышеиия требуется обработка бумаги карбамидными смолами, глиноземом и (или) закрепителями ДЦУ либо ДЦМ (производные дициандиамида). Прямые красители из-за большого сродства к целлюлозе используют редко. Для улучшения ровноты окраски можно употреблять смеси прямых и основных красителей одного тона.

Крашение пов-сти бумаги экономически и экологически выгоднее, чем бумажной массы, т. к. экономится до 30% красителей и уменьшается кол-во окрашенных сточных вод. Для обоих способов К. б. характерна тенденция к применению жидких форм красителей всех классов.

Лит.: Пушкин А. И., Ширяев Д. В., Теория и практика крашения бумаги, М., 1962; Целлюлоза, бумага и картон. Обзорная информация, в. 7, М., 1980 (ВНИПИЭИлеспром).

Б. Р. Фейгельсон.

КРАШЕ́НИЕ ВОЛО́КОН, проводят с целью придания им одного определеииого цвета (в отличие от *печатания тканей*). Различают след. стадии: 1) диффузию красителя в водном р-ре к пов-сти волокна. Диффузия существенно ускоряется перемешиванием красильного р-ра, а также созданием на пов-сти волокна заряда, противоположного заряду красителя, или снижением величины одноименного заряда, что достигается изменением pH красильного р-ра введением электролита. Напр., поскольку белковые волокна обладают амфотерными св-вами, создают кислую среду, в к-рой протоны подавляют ионизацию карбоксильных групп волокна. В результате волокно приобретает положит. заряд $H_2N—Бел—COOH + H^+ \rightarrow H_3N^+—Бел—COOH$, что благоприятствует взаимод. его с анионом красителя с образованием соли $Кр—SO_3^-\ \overset{+}{N}H_3—Бел—COOH$.

На диффузню дисперсных красителей в р-ре (в результате и на скорость крашения в целом) влияет скорость перехода дисперсного краснтеля нз твердой тонкодисперсной фазы в р-р, при этом решающее значение имеет степень дисперсности красителя.

2) Сорбцию красителя активными центрами пов-сти волокна, зависящей от диаметра и длины волокна, а также образуемой порами. Сорбция обусловлена сродством, т. е. разностью хнм. потенциалов ($-\Delta\mu$; в кДж/моль), красителя в волокне и р-ре:

$$-\Delta\mu = RT\ln\frac{c_в}{c_р},$$

здесь R - газовая постоянная [в кДж/(моль·град)]; T - абс. т-ра; $c_в$ и $c_р$ - концентрацин красителя при равновесии соотв. в волокне (в моль/кг) и р-ре (в моль/л); знак минус перед $\Delta\mu$ обозначает, что хим. потенциал красителя в р-ре выше, чем в волокне.

Чем выше сродство красителя к волокну, тем быстрее и в большем кол-ве он сорбируется волокном. Сорбции способствует также повыш. концентрация красителя на границе фаз волокно - р-р. Эта стадия в значит. степени определяет равномерность получаемой окраски.

3) Диффузию сорбированного краснтеля внутрь волокна; обусловлена выравниванием концентраций на пов-сти и внутри волокна. Чем выше сродство, тем ниже скорость диффузии и, следовательно, крашения. Это самая медленная стадия, лимитирующая длительность крашения. Скорость диффузии зависит от велнчины пор волокна и строения красителя. Обычно на практике ускорения диффузии добиваются повышением т-ры крашения, а также изменением pH красильного р-ра и использованием текстильно-вспомогат. в-в. При повышении т-ры крашения увеличивается р-римость красителя, уменьшается степень ассоциации его молекул, а также возрастает и ускоряется степень набухания волокон, разрыхляется их структура, снижается взаимод. красителя с активными центрами волокон; все это способствует быстрому прониканию красителя внутрь волокна.

4) Фиксацию (закрепленне) красителей на активных центрах волокна. Стадия протекает быстро, практически мгновенно. Характер образуемой связн краситель-волокно зависит от вида волокна и природы красителя и определяет гл. обр. устойчивость окраски к стирке и др. «мокрым» обработкам. Напр., активные красители на целлюлозных волокнах удерживаются в результате образования прочной ковалентной связи (энергия связи 110–630 кДж/моль), на белковых волокнах - ковалентных, ионных (41–82 кДж/моль) и водородных (21–42 кДж/моль) связей, кислотные красители на белковых волокнах - в результате образования нонных, водородных связей и ван-дер-ваальсовых сил (энергия до 8,5 кДж/моль), прямые и кубовые красители на целлюлозных волокнах - водородных связей и ван-дер-ваальсовых сил. При наличии в молекуле иона тяжелого металла (см., напр., *Протравные красители*) краситель с белковыми волокнами образует координац. связи (до 100 кДж/моль), а также ионные н водородные. На хим. (синтетич.) волокнах краситель удерживается благодаря ван-дер-ваальсовым силам и водородным связям (дисперсные красители), ионным связям (кислотные и катионные красители на полиамидном и полиакрилонитрильном волокнах соотв.), ковалентным связям (активные красители на полиамидном волокне), ионным и координац. связям (кислотные металлсодержащие красители на полиамидном волокне). О механизмах и особенностях К. в. разл. классами красителей см. также *Активные красители, Дисперсные красители, Катионные красители, Кислотные красители, Кубовые красители, Прямые красители* и др.

Чем прочнее связь красителя с волокном, тем более устойчивы окраски к мокрым обработкам, однако тем сильнее ограничена подвнжность молекул красителя в волокнах и, следовательно, тем ниже способность его к выравниванию окрасок. Поэтому выбор красителя для К. в. определенного хим. состава определяется требованиями, предъявляемыми к качеству окраски.

Способ крашення зависит от хим. природы волокон, их качества, требований к устойчивости окрасок и хим. природы красителя. Технология крашения определяется также составом и формой волокнистого материала (волокно, пряжа, ткань, трикотаж). Так, полиэфирное волокно красят в аппаратах периодич. действия под давлением, ткани из них - гл. обр. непрерывным термозольным способом, а трикотажные полотна и ткани из текстурированных полиэфирных нитей - периодич. способом в аппаратах эжекторного типа. Осуществляют К. в., как правило, в водном р-ре красителя (красильной ванне). Перед крашением для повышения качества окрасок волокнистые материалы подвергают разл. обработкам: отварке (нагреванию в водном р-ре, содержащем текстильно-вспомогат. в-ва, соду, шелочь или др., способствующие удалению загрязнений и таких в-в, как замасливатели и шлихты, нанесенных на волокно при изготовлении н переработке), белению (обработке окислителями, напр. H_2O_2, $NaClO_4$), *мерсеризации* и др.

Крашение природных волокон. Растительные (целлюлозные) волокна (хлопок, лен, пенька, джут) окрашивают прямыми, активными, кубовыми, сернистыми красителями, кубозолями, азогенамн. При этом материалы из хлопкового волокна окрашиваются практически всеми перечисл. классами красителей, льняные - гл. обр. кубовыми, кубозолями и активными красителями. Шерсть окрашивают активными, кислотными, протравными, кислотными металлсодержащими (комплексы красителя с металлом состава 1:1 и 1:2) красителями гл. обр. в виде волокна, гребенной ленты, а также в виде ткани и пряжн, натуральный шелк - активными, нек-рыми прямыми и металлсодержащими (комплексы 1:2) в виде ткани и ниток.

Чтобы получить окраску высокого качества (т. е. светостойкую, устойчивую к мокрым обработкам) прир. волокна должны быть очищены прежде всего от примесей, иапр. из целлюлозных волокон удаляют естеств. спутники, из шерсти - остатки жировых и «потовых» в-в, растит. примесей, из натурального шелка - серицин. Технология подготовки тканей для крашения зависит от вида волокна, назначения ткани, применяемых красителей. Подготовка хл.-бум. тканей включает удаление замасливателей и шлихты, отварку, беление и мерсернзацию; шерстяных промывку, карбонизацию (обработка конц. H_2SO_4 для удаления растит. примесей), иногда беление. Шерстяным тканям в ряде случаев придают устойчивость к мех. деформациям, необходимую при послед. обработках и в эксплуатации. Так, суконные тканн перед крашеннем подвергают валке, а иногда ворсованию, гребенные платьевые и костюмные ткани - опаливанню. Ткани нз натурального шелка для удалення сернцина отварнвают, отбеливают.

Крашение химических волокон. Гидратцеллюлозные волокна окрашивают теми же красителями, что и хлопковые. Для крашения ацетатных, триацетатных и полиэфирных волокон применяют в осн. дисперсные красители. Полиамидные волокна легко окрашиваются мн. классами красителей; наиб. широко нспользуют дисперсные и кислотные, в т. ч. металлсодержащие, красители обонх этих классов, реже - нек-рые прямые и активные. Полиакрнлонитрильные волокна окрашивают преим. катионными красителями; для окраски в светлые тона м. б. использованы дисперсные красители. Крашение поливинилхлоридных волокон в светлые тона осуществляют дисперсными красителями при т-рах не выше 60 °С (термостабилизированных - не выше 90 °С), т. к. при более высоких т-рах волокна усаживаются; причем для получения более интенсивных окрасок процесс проводят в присут. переносчиков. Полипропиленовое волокно, ввиду высокой кристалличности и отсутствия активных групп, способных взаимод. с красителем, окрашивают гл. обр. в процессе получения (в массе).

Способность красителя к выравниванию окрасок весьма важна при крашении синтетнч. материалов, особенно текстурированных, к-рые м. б. структурно неоднородны. Поэтому

при крашении определенного типа волокна из всех применяемых для него красителей предпочитают те, к-рые удовлетворяют конкретным требованиям, предъявляемым к ровноте и устойчивости окраски. Напр., полиамидное волокно красят дисперсными красителями в тех случаях, когда требуется высокая ровнота окраски или ровные и устойчивые к мокрым обработкам окраски светлых тонов. Кислотные красители применяют для получения на этих волокнах окрасок преим. средней и высокой интенсивностн, т. к. в светлых тонах неровнота окраски наиб. заметна. Металлсодержащие дисперсные и кислотные красители, уступающие по ровноте окрасок др. классам красителей, используют, когда необходимы особо прочные окраски гл. обр. темных тонов. Более ровных окрасок при крашении этими классами красителей добиваются введением в красильную ванну выравнивателей (см. *Текстильно-вспомогательные вещества*).

Для повышения качества окрасок хим. волокна перед крашением подвергают отварке. Триацетатные ткани часто обрабатывают в щелочном р-ре для создания на пов-сти слоя гидратцеллюлозы толщиной 1–2 мкм, понижающего электризуемость. Ткани из синтетич. волокон обычно термофиксируют (в расправленном виде подвергают действию высоких т-р), что снимает внутр. напряжения и повышает равномерность окрашивания. Ткани, окрашиваемые в светлые и яркие тона, подвергают белению.

После крашения текстильные материалы промывают водой, если необходимо, обрабатывают в щелочно-гидросульфитном р-ре для удаления сорбированного на пов-сти нефиксированного красителя, а в случае кислотных красителей – спец. закрепителем, после чего следует отделка (аппретирование, термостабилизация и др.).

Хим. волокна можно также окрашивать в процессе их получения на предприятиях хим. волокон (крашение в массе); при этом красящие в-ва вводят на стадии синтеза полимеров или формования из них волокон. Достоинства способа: совмещение произ-ва волокна с его крашением, исключенне трудоемких операций крашения готового волокна, отсутствие сточных вод, равномерность и высокая прочность окрасок, к-рые в большинстве случаев не м. б. достигнуты при крашении сформованных волокон. Однако метод экономически выгодно применять для крашения больших партий волокон (обычно в т. наз. массовые цвета – черный, синий, коричневый), т. к. замена красителей одного цвета на другой связана с трудоемкими операциямн, напр. с отмывкой оборудования.

Выбор красящего в-ва определяется св-вами полимера, условиями его получения и формования. Для крашения в массе используют красители, хорошо р-римые в р-рах или расплавах полимеров, либо высокодисперсные пигменты, способные равномерно распределяться в полимерах и давать устойчивые дисперсии в условиях получения волокон.

Для крашения волокон, формуемых из р-ров (вискозные, ацетатные, полиакрилонитрильные, поливинилхлоридные), широко используют пигменты в спец. выпускных формах, к-рые вводят в прядильный р-р. Так, для крашения вискозного волокна применяют орг. пигменты (азопигменты, фталоцианиновые, кубовые, сажу), выпускаемые в виде водных паст, содержащих диспергирующие в-ва. В состав выпускных форм пигментов для крашения ацетатных, полиакрилонитрильных и поливинилхлоридных волокон входят наполнители – волокнообразующие полимеры, напр. для ацетатных волокон м. б. использована ацетилцеллюлоза, для поливинилхлоридных – ПВХ. Для крашения вискозных и ацетатных волокон применяют также красители, р-римые в прядильном р-ре. Напр., вискозные штапельные волокна красят в темные тона водорастворимыми сернистыми красителями, ацетатные волокна – *ацетонорастворимыми красителями*. Окрашенные в массе ацетатные волокна характеризуются высокой устойчивостью окрасок к мокрым обработкам, что почти недостижимо при крашении этих волокон обычными способами.

При крашенин волокон, формуемых из расплавов (полиамидных, полиэфирных, полиолефиновых), красящие в-ва вводят на стадии синтеза полнмера или в готовый полимер перед формованием из него волокна. В последнем случае красящие в-ва наносят на гранулы полимеров, напр. «опудриванием», окрашивают гранулы из водных ванн обычными методами крашения сформованных волокон или вводят в расплав концентраты красящих в-в в полимерах (тех же, что предназначены для крашения, или совместимых с ними). Крашение концентратами наиб. перспективно, т. к. их можно вводить непрерывно непосредственно перед формованием волокон.

Красящие в-ва должны иметь высокую термостабильность (получение и формование волокон проводят при высоких т-рах, достигающих 300 °С) и быть устойчивыми в полиэфирной и особенно полиамидной средах, химически агрессивных при высоких т-рах.

Для крашения полиамндных и полиэфирных волокон разработаны спец. термостойкие полимерорастворимые красители. Из пигментов используют гл. обр. производные фталоцианина, хинакридоны, сажу, а также кадмиевые и железооксидные.

Лит.: Виккерстафф Т., Физическая химия крашения, пер. с англ., М., 1956; Мельников Б. Н., Блиничева И. Б., Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов, М., 1978; Беленький Л. И., Физико-химические основы отделочного производства текстильной промышленности, М., 1979; Мельников Б. Н., Захарова Т. Д., Кириллова М. Н., Физико-химические основы процессов отделочного производства, М., 1982; Краткий курс химической технологии волокнистых материалов, М., 1984.

М. Г. Романова, Г. И. Шилова.

КРАШЕ́НИЕ ДРЕВЕСИ́НЫ (морение, тонирование), проводят с целью изменения прир. цвета, имитации ценных пород с одновременным выявлением или вуалированием текстуры. Способность окрашиваться зависит от породы и возраста дерева, условий роста и хранения, характера разреза, содержания дубильных в-в, смол и др. факторов. Осн. составляющие древесины – целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, дубильные в-ва (таннины) – по-разному и с разной скоростью взаимод. с красящими в-вами; этими факторами определяется выбор способа крашения и красящих составов.

К. д. осуществляют гл. обр. распылением, нанесением красящего состава вальцами, окуночным методом (в ванне), в автоклавах под давлением 0,8–1 МПа (глубокая пропитка), ручным способом (напр., кистями, тампонами).

Для улучшения равномерности окрашивания и получения красящих составов разл. оттенков их готовят, как правило, из смеси красителей, обладающих разными св-вами. Осн. требования к красителям: 1) равномерная окраска пор (закрашивание пор); 2) сохранение текстуры дерева (за исключением случаев, когда текстура должна вуалироваться); 3) устойчивость окрасок к материалам, применяемым при послед. отделках древесины (полирование, шпатлевка, покрытие лаком и др.), и при длит. эксплуатации; 4) отсутствие миграции через лаковые покрытия.

Наиб. широко для К. д. применяют синтетич. орг. красители разных хим. классов, и прежде всего водорастворимые красители, что объясняется их дешевизной и простотой применения, а также возможностью получения достаточно прочных окрасок любых оттенков и чистых тонов. В пром-сти выпускают смеси красителей разных типов и оттенков (обычно прямых светопрочных, прямых или кислотных металлсодержащих, кислотных антрахиноновых и др.). Однако при К. д. составамн на основе этих красителей происходит поднятие ворса древесины, что требует повторной шлифовки пов-сти. Разработаны составы (конц. растворы нек-рых водорастворимых кислотных и прямых красителей в целлозольвах и карбитолах, содержащие спец. добавки), не поднимающие ворса у древесины. При крашении ими упрощается технология отделки мебели, достигается глубокое прокрашивание древесины при сохранении всех достоинств водорастворимых красителей. Недостаток возможность миграции нек-рых красителей при послед. нанесении лака.

Спирторастворимые красители (напр., металлсодержащие азокрасители, основные красители и нигрозины) применяют

в виде р-ров в спирте и др. полярных р-рителях или лаках. Составы на основе этих красителей используют гл. обр. для реставрационных работ, выравнивания окраски, для подкраски политур, мебельных лаков, шпатлевок и т. п. Основными красителями окрашивают изделия (напр., игрушки, внутр. пов-сти), для к-рых не требуется высокая светопрочность окраски.

Масло- и *жирорастворимые красители* (в т. ч. нигрозины) используют в виде р-ров в ароматич. углеводородах, сольвент-нафте, скипидаре, маслах. Преимущество составов на основе этих красителей – глубокое проникновение в древесину, быстрота сушки, возможность окраски высокосмольной древесины; недостатки – невысокая светопрочность, токсичность р-рителей, вследствие чего эти составы применяют редко.

При К. д. суспензиями тонко диспергированных пигментов в воде или орг. р-рителях наблюдается равномерное прокрашивание пор древесины, однако происходит частичное вуалирование текстуры; получаемые окраски высокопрочны.

Значительно реже для К. д. используют неорг. красящие в-ва (напр., NH_3, $CaCO_3$, Na_2CO_3, HNO_3, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, соли Fe, Cu и др. металлов), образующие при взаимод. с дубильными в-вами древесины или друг с другом окрашенные нерастворимые соли либо оксиды, сульфиды и др., а также Na- и NH_4-соли гуминовых к-т, используемые обычно в смеси с синтетич. красителями, напр. колоксилы и тонаксилы (ЧССР).

Лит.: Шевченко В. А., Кушнирская М. Ц., Крашение древесины бука, М., 1959; Хайкина К. М., Фейгельсон Б. Р., Дашевская И. С., Красящие составы для древесины, М., 1960; Синтетические красители. Каталог, М., 1985 (НИИТЭхим).

Б. Р. Фейгельсон.

КРАШЕ́НИЕ КО́ЖИ. Крашение натуральной кожи (К. н. к.) в зависимости от назначения последней может включать крашение в барабане р-ром красителей (барабанное К. н. к.) и (или) образование на пов-сти кожи окрашенной пленки (покрывное крашение). Перед крашением шкуру подвергают выделке – «отмокс» (размачиванию), удалению волоса, дублению, нейтрализации и др. с применением разл. хим. реагентов. При этом белок *кожи* (коллаген) претерпевает значит. структурные изменения, влияющие на способность кожи сорбировать красители. Последние прочно удерживаются кожей и дубителем с помощью хим. и водородных связей, а также ван-дер-ваальсовых сил.

Назначение кожи (напр., одежная, перчаточная, для верха обуви) определяет требования к качеству окраски. Осн. показатели окрасок: устойчивость к воде, поту, трению, свету, стирке, химчистке, глубина прокраса, ровнота и яркость.

Барабанное крашение включает четыре стадии: 1) диффузию частиц красителя из водного р-ра к пов-сти кожи; 2) сорбцию красителя наружной пов-стью волокон; 3) диффузию красителя внутрь волокон; 4) связывание красителя. Для этого вида крашения применяют след. красители: анионного типа – прямые, кислотные, кислотные металлсодержащие, протравные для шерсти, нигрозины, активные, специальные для кожи; катионного типа – основные и катионные. По хим. строению – это гл. обр. азокрасители, арилметановые, хиноиминовые и антрахиионовые красители. Все перечисл. красители (кроме активных) окрашивают кожу при 60–70 °С.

Выбор красителя зависит от способа выделки шкуры и использованных для этого материалов. Прямые красители применяют для К. н. к. хромового дубления. Они связываются лишь поверхностным слоем кожи, однако прочность окрасок б. ч. красителей удовлетворительная.

Кислотные красители пригодны для крашения всех видов кож. Они хорошо растворимы, глубоко проникают в кожу. Прочность окрасок возрастает с увеличением мол. массы красителя и содержания в его молекуле групп (OH, NH_2, N=N или др.), способных образовывать водородные связи, однако одновременно уменьшается глубина прокрашивания кожи. Наиб. прочные окраски получают при К. н. к. кислотными металлсодержащими красителями. Окраски светостойки, поэтому эти красители применяют для К. н. к. в светлые (пастельные) тона; однако глубина прокрашивания ими меньше, чем обычными кислотными красителями.

Протравные красители для шерсти используют для К. н. к. без послед. обработки солями металлов. Окраски ими достаточно прочны.

Все большее применение находят красители, специально синтезированные для К. н. к. Для них характерны ровнота и прочность окрасок ко всем видам воздействий, высокая р-римость, универсальность, возможность большой глубины прокрашивания. По строению они близки к кислотным; являются дис-, трис- и тетракисазокрасителями. Выпущены спец. катионные металлсодержащие красители для кожи (кроме черного), дающие светопрочные окраски. Для создания гаммы модных цветов красители этой группы выпускают в виде смеси неск. красителей.

Активные красители дают яркие окраски, устойчивые практически ко всем видам воздействий. Важное их св-во – способность окрашивать при 35–50 °С, что способствует сохранению размеров кожи. Особо прочные окраски к химчистке и действию моющих р-ров образуют красители, содержащие в молекуле две активные группы, благодаря чему их можно применять для крашения в пастельные тона перчаточных и одежных кож. Активные красители обладают небольшим дубящим действием. Однако они не нашли пока широкого применения из-за высокой стоимости.

Основные и катионные красители используют для К. н. к. хромового и комбинир. дубления. Окраски основными красителями малоустойчивы, особенно к свету. Применяют эти красители гл. обр. для крашения в глубокие коричневые и черные тона перчаточной и ворсовой кожи (велюр) двухванным способом, при к-ром кожу хромового дубления сначала окрашивают анионным красителем, а затем (во второй ванне) – основным; в результате образуются нерастворимые непрозрачные соли (лаки). Красители черного цвета являются смесевыми.

Для улучшения ровноты и прочности окраски при барабанном К. н. к. вводят вспомогат. в-ва (чаще всего диспергатор НФ, препараты на основе водорастворимых мочевино-формальд. и дициандиамидных катионоактивных соед.).

Покрывное крашение – отделочная операция с целью придания коже равномерного по всей пов-сти цвета, блеска или матовости; у кож с натуральной лицевой пов-стью подчеркивается прир. их происхождение, у кож со шлифованной пов-стью имитируется лицевая пов-сть. Осуществляется нанесением на кожу покрывных красок поливочными или щеточными машинами либо распылением спец. агрегатами, иногда печатанием кожи на валковых машинах. Распространяется также отделка кожи окрашенными пленками методом копирования (дублирования) – нанесением готовой пленки на кожу под прессом.

В состав покрывных красок входят: 1) пленкообразователи (напр., нитроцеллюлоза, бутадиен-нитрильные латексы, полиуретаны, казеин, коллаген); 2) пигменты (TiO_2, железооксидные красные, желтые и черные, свинцовые и молибдатные кроны, голубые и зеленые фталоцианиновые, синий антрахиноновый, красные, алые и желтые азопигменты, сажа, нигрозины и др.); 3) пластификаторы (трикрезилфосфат, дибутил- и диоктилфталаты, ализариновое масло, глицерин и др.); 4) р-рители; 5) вспомогательные в-ва (напр., фенол, формалин, NH_3, мыло, парафин, воск) для смягчения, консервации и блеска покрытий (пленок). Для придания покрытию необходимых св-в (морозостойкости, эластичности, адгезии, водопрочности и др.) обычно применяют комбинации разл. пленкообразующих и пластификаторов.

Покрытия, независимо от типа пленкообразующего, разделяют на три вида: а) кроющие; состоят из неск. слоев пленкообразующего, содержащего непрозрачные пигменты, к-рые закрывают естеств. фактуру кожи, а у шлифованной кожи имитируют лицевую пов-сть; б) «анилиновая» отделка пленка миним. толщины, содержащая орг. пигменты и

подчеркивающая прир. фактуру кожи; в) «полуанилиновая» отделка – пленка умеренно кроющая, сохраняющая прир. фактуру кожи. При «полуанилиновой» и «анилиновой» отделках в отделочные композиции часто добавляют р-ры красителей (чаще всего жидкие формы металлсодержащих азокрасителей) в орг. полярных р-рителях. В результате повышаются яркость и ровнота окрасок и уменьшается толщина пленки.

Пигменты для отделочных композиций должны быть термо- и светостойкими, не должны мигрировать; их используют в виде тонкодисперсных водных паст (размеры частиц 0,5–2,0 мкм), к-рые могут содержать также полимерные связующие. Для получения необходимой прочности, яркости и укрывистости (непрозрачности) покрытий часто применяют смеси орг. и неорг. пигментов.

Лит.: Мельников Б. Н., Морыганов П. В., Применение красителей, М., 1971; Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980; Химия и технология кожи и меха, под ред. И. П. Страхова, 4 изд., М., 1985. *Б. Р. Фейгельсон.*

Крашение искусственной кожи (К. и. к.). Осуществляют орг. и неорг. пигментами, к к-рым предъявляются след. требования: цвет необходимой чистоты и интенсивности, устойчивость к трению, свету, нагреванию (до 220–230 °С), достаточная дисперсность и способность легко распределяться в окрашиваемом материале, высокая миграц. устойчивость. Различают три вида миграции: 1) контактная, или вытекание (переход пигмента из окрашенного материала на другой, находящийся с ним в контакте); 2) выцветание – выделение пигмента на пов-сть изделия в виде тонкого пылевидного слоя; 3) «плейт-аут» – отложение пигмента на оборудовании при переработке.

Для К. и. к. используют TiO_2, кадмиевые, хромовые кроны, железооксидные пигменты, ультрамарин, азопигменты на основе беизимидазолона, напр. пфау прочно-желтый АшГ, красный АшФ 4Б, бордо АшФ 3Р (ФРГ), нек-рые пигменты на основе дихлорбензидиина (напр., пфау прочно-желтый АшР; ФРГ), конденсационные дисазопигменты (кромофтали; Швейцария), фталоцианиновые (пигмент зеленый фталоцианиновый Ж, пигмент чисто-голубой фталоцианиновый; СССР) и др. Кадмиевые пигменты и ультрамарин не рекомендовано использовать вместе с соед. Pb, а хромовые кроны – вместе с серосодержащими соединениями.

Крашение производят на заводах, изготовляющих *кожу искусственную*; красят в разнообразные цвета полимерное покрытие, являющееся ее составной частью. Полученную окрашенную массу наносят на текстильный материал или др. подложку и подвергают термообработке.

К. и. к., имеющей покрытие из ПВХ, проводят в массе. ПВХ, пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и пигменты смешивают в скоростном смесителе. Затем для улучшения гомогенизации смесь обрабатывают на вальцах и др. оборудовании. С целью лучшего распределения пигменты предварительно диспергируют в пластификаторе. Содержание их в окрашиваемом ПВХ составляет 0,1–5,0%.

Для получения на коже рисунков используют глубокую печать. Печатные краски готовят обычно на осиове перечисленных выше орг. пигментов, ио в спец. выпускной форме – в виде малопылящих порошков, представляющих собой сополимер винилхлорида с винилацетатом, содержащий ок. 50% пигмента в тонкодисперсной форме. Их выпускают, напр., под назв. хостапринты и эувипринты (ФРГ), микролиты К (Швейцария). При приготовлении печатной краски пигменты вводят в р-ры, содержащие ПВХ или сополимер винилхлорида (чаще всего с винилацетатом) и полиметилметакрилат (р-ритель – циклогексанон, метилэтилкетон, их смеси или др.) и интенсивно перемешивают. В результате сополимер, входящий в состав пигмента, растворяется и освобождается тонко диспергированный пигмент. Полученной краской печатают по окрашенной искусств. коже.

К. и. к., имеющей полиуретановое покрытие, проводят в р-ре, смешивая пигмент (как правило, в виде пасты) с р-ром полиуретана. Пигментные пасты состоят из тонкодисперсного пигмента (5–25%) и обычно полиуретана, имеющего тот же состав, что и полиуретановое покрытие для кожи. Их выпускают под назв. мольтопрен (ФРГ), дилалаки (Япония). Они легко распределяются в р-рах полиуретана (не требуется дополнит. диспергирование), текучи и удобны в эксплуатации. Содержание пигмента в окрашиваемом полиуретане составляет в среднем 5–15%, в случае окраски в белый цвет – до 30%.

Лит.: Крашение пластмасс, пер. с нем., Л., 1980; Калинская Т. В., Доброневская С. Т., Аврутинв Э. А., Окрашивание полимерных материалов, Л., 1985; Das Färben von Kunststoffen, Essen, 1972 (Berichte der Technischen Akademie, H. 8). *В. И. Пескова.*

КРАШЕ́НИЕ МЕ́ХА, проводят с целью имитирования ценных видов пушнины, подцветки или выравнивания прир. окраски и придания модного цвета. В статье рассмотрено также крашение шубной овчины и мехового велюра.

К. м. включает подготовку мехового полуфабриката, собственно крашение, промывку, обработку в р-ре солей (солку) или вместе с последней и жирование (обработку жировой эмульсией). Все процессы проводят последовательно, часто в одном оборудовании без промежут. выгрузок.

Окислительное крашение в водной среде. Подготовка полуфабриката: 1) обработка разб. водными р-рами NH_3, Na_2CO_3 или их смеси при 20–25 °С с целью создания необходимого pH на волосяном покрове, удаления с него мех. загрязнений и частично жира, увеличения смачиваемости. 2) Обесцвечивание прир. окраски волосяного покрова. Осуществляют в водном р-ре смеси NH_3 и H_2O_2 при 32–35 °С и pH 5,5 в присут. ПАВ, стабилизаторов и защитных ср-в. Отбеливанию обязательно предшествует формальдегидное дубление с целью защиты кожевой ткани от деструкции в окислит. р-ре. Отбеливание непигментированного меха хромового дубления проводят в р-ре смеси $Na_2S_2O_4$ и NH_3 (pH 8,5–9,0; 35 °С) с послед. или одновременной обработкой оптич. отбеливателями в присут. уксусной к-ты (pH 3,5–4,0; 40 °С). 3) Обработка слабыми водными р-рами дихромата Na или K с H_2SO_4 при 30 °С и pH 3,5–4,0 (хромовая протрава), что обеспечивает при крашении окислит. красителями получение светопрочных окрасок разной интенсивности, вплоть до черного цвета. При окраске в черный цвет иногда используют медиую протраву ($CuSO_4 \cdot 7H_2O + H_2SO_4$), в светлые тона, напр. в серо-голубые, – железную ($FeSO_4 \cdot 7H_2O + CH_3COOH$).

При крашении меха окуночным способом подготовленные шкурки погружают в водный р-р красителя, содержащий H_2O_2 и NH_3 (pH 7,5–8,5; 35–40 °С). При крашении намазным способом более конц. р-ры красителей, содержащие кроме NH_3 и H_2O_2 ПАВ, наносят на мех жесткой волосяной щеткой (кожевая ткань не закрашивается) или распылителем на пов-сть остевого волоса после окуночного крашения шкурки. Для имитации окраски ценной пушнины, иапр. шкурки бобра, норки, леопарда, на меховой овчине, шкурках кролика и др. применяют трафаретное крашение, к-рое м. б. и многоцветным; можно использовать метод фотофильмпечати, распылит. способ с помощью аэрографов или спец. аэрографной машины (аэрографное крашение).

Окислит. крашеиие осуществляют также в водном красильном р-ре, не содержащем H_2O_2. В этом случае предварит. протравление проводят в более конц. р-ре дихромата Na или K, а в красильный р-р вводят NH_3 и $Na_2S_2O_4$; кожевая ткань при этом не окрашивается.

Окислит. крашение можно проводить в неводной среде (в смеси перхлорэтилена, изопропанола и воды в соотношении 90:9:1); оно принципиально не отличается от крашения в водной среде.

Для окислит. крашения меха применяют бесцв. или слабоокрашенные соединения – амины, фенолы, нафтолы, аминофенолы, к-рые легко окисляются при низкой т-ре в продукты хиноидной структуры и далее – в глубоко окрашенные в-ва более сложной структуры, иерастворимые в воде. Мех красят смесью двух или более красителей, из к-рых основным почти всегда является черный Д для меха (*п*-фенилендиамин), легко реагирующий при окислении с др. ароматич. аминами и фенолами с образованием индофе-

нолов и индаминов. Смесью черного Д для меха с резорцином мех красят в насыщ. светостойкий коричневый цвет, смесью черного Д с пирокатехином – в прочный черный цвет.

Недостатки окислит. крашения: относительно низкая устойчивость окрасок средних и особенно светлых цветов, черный и коричневый цвета более прочны; возможны профессиональные заболевания дерматитом или урзольной астмой; невозможность использования отработанных р-ров, загрязняющих сточные воды, трудность их очистки.

Крашение кислотными и хромовыми красителями осуществляют методом окунания (окуночным) по непрерывной схеме. Ему предшествует предварит. обработка выделанного меха в водном р-ре NH_3, Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$ или др. с добавками ПАВ при 30–35 °С. Для К. м. в черный цвет используют кислотный черный для меха, в коричневый и беж цвета - смеси красителей темно-синих, голубых или зеленых с коричневыми, оранжевыми, красными или желтыми. В цветные яркие тона мех красят индивидуальными красителями. Крашение осуществляют при т-рах ок. 60 °С в присут. ПАВ сначала в нейтральной среде, затем в случае кислотных красителей добавляют муравьиную к-ту до pH ~ 3,0 и красят 2–3 ч, а в случае хромовых и однохромовых вводят дихромат Na или K и уксусную к-ту до pH 3,5.

Кубовое крашение обеспечивает прочную окраску волосяного покрова в коричневый и серый цвета непрерывным методом. Крашение проводят способом окунания. Процесс включает: нейтрализацию водным р-ром Na_2CO_3; пропитку волосяного покрова в р-ре лейкосоединения (восстановленная форма красителя в щелочном р-ре в присут. $Na_2S_2O_4$); окисление его в волосяном покрове р-ром H_2O_2 с образованием красителя (40–45 °С; pH ок. 10), промывку водой, обработку р-рами солей. Для крашения меха применимы тиоиндиго черный, индиго, тиоиндиго красно-коричневый Ж и др. кубовые красители.

Крашение шубной овчины и мехового велюра. Включает окраску кожевой ткани с сохранением естеств. цвета волосяного покрова или окраску последнего и кожевой ткани тон в тон. Осуществляют водными р-рами спец. кислотных или прямых красителей. Для получения глубокого и равномерного прокрашивания в красильный р-р добавляют ПАВ; при крашении прямыми красителями целесообразно добавлять также комплексоны, напр. трилон Б.

Крашение способом окунания (непрерывный метод): кожевую ткань после дубления шлифуют на мездрильной машине с острыми ножами, в результате чего раскрываются поры для более глубокого проникновения красителей, а также создается ворс, присущий велюру. Затем обрабатывают в р-ре, содержащем $Na_2S_2O_3$, NH_3, $NaHCO_3$ или Na_2CO_3 и ПАВ, при 60 °С, после чего в эту же ванну добавляют водный р-р красителя и р-р NH_3; продолжительность крашения 3–4 ч. Для крашения в черный цвет используют прямой черный 3, прямой черный 3Ш, в яркие цвета - прямой чисто-голубой, кислотный коричневый МШ или др. Если краситель обладает дубящими св-вами, как, напр., кислотный темно-коричневый КМШ дубящий, крашение проводят при 35–40 °С.

При покрывном (пленочном) крашении кожевой ткани шубной овчины придается кожеподобный внд, высокая морозостойкость, устойчивость к влаге, орг. р-рителям, маслам и др. при одновременном сохранении паро- и воздухопроницаемости. При этом устраняются внеш. пороки кожевой ткани. Для крашения используют клеи – латексные (на основе хлоропреновых, карбоксилатных и др. латексов) и казеиновые (содержат 30–35% пигмента, казеин и пластификатор).

Лит.: Справочник по меховой и овчинно-шубной промышленности, под ред. А. М. Родионова, 2 изд., М., 1970; Чацкий П. И., Технология крашения меха и шубной овчины, М., 1980; Обработка меховой и шубной овчины, М., 1983; Белякова В. И., Зуева В. Г., Курлатова Л. Н., Технология меха и шубной овчины, М., 1984.

П. И. Чацкий.

КРАШЕ́НИЕ ОКСИДИ́РОВАННОГО АЛЮМИ́НИЯ, проводят с целью имитации цветных и благородных металлов, древесины, пластмассы и др. материалов, для получения декоративно окрашенной пов-сти, а также изображений. Осн. способы: 1) цветное анодирование; 2) адсорбционное крашение.

Цветному анодированию в одну стадию, осуществляемому одновременно с образованием оксидной пленки в процессе электролитич. окисления, подвергают спец. сплавы алюминия, содержащие такие элементы, как Si, Cu, Mn, Cr или др. Красящим в-вом служат выделяющиеся при анодировании из сплавов алюминия Si (электролит – H_2SO_4) или Cu, Cr, Mn, др. элементы (электролит – карбоновая к-та, обычно щавелевая), а также образующиеся из них оксиды. Полученные цветные оксидные пленки можно дополнительно подкрашивать орг. красителями.

При двухстадийном анодировании на первой стадии в результате анодирования (электролит – H_2SO_4) образуется бесцв. прозрачная пленка Al_2O_3, на второй – изделие подвергают действию переменного тока в р-ре солей, напр. Ni или Co, в результате электролиза к-рых образуются Ni, Co, их оксиды или сульфиды, являющиеся красящими в-вами.

Получаемые этими способами окраски обладают высокой светостойкостью, однако имеют тусклые тона, палитра их ограничена (бронзовый, медный, розовый, коричневый, серый и черный цвета). Процесс характеризуется недостаточной воспроизводимостью цвета, неровностью окраски; при цветном анодировании цвет окраски зависит от состава сплава Al.

Цветное анодирование наиб. часто применяют в произ-ве строит. конструкций и деталей, эксплуатируемых на воздухе.

Адсорбционное крашение орг. красителями основано на способности нх молекул проникать через наружные поры свежеобразовавшейся пленки Al_2O_3 во внутр. поры и закрепляться там в результате возникновения водородных, ионных и (или) координац. связей. Наиб. часто применяют протравные, металлокомплексные, кислотные антрахиноновые красители и кубозоли. Красители, пригодные по прочностным и колористич. св-вам для крашения Al и его сплавов, объединены в группу «Красители для анодированного алюминия». Процесс осуществляют в эмалированном, пластмассовом, стеклянном или изготовленном из нержавеюшей стали оборудовании, как правило, при 50–70 °С в течение 20–30 мин. Используют р-р красителя в деминерализов. воде (концентрация красителя от 0,1 до 8–10 мг/л для получения тонов от светлых до черных, pH 3,5–7,0) или в среде орг. р-рителя; в последнем случае применяют спирто- и ацетонорастворимые красители. После крашения кубозолями изделие для проявления окраски обрабатывают р-ром $NaNO_2$ в H_2SO_4; получаются светопрочные окраски светлых тонов. Наиб. часто крашение орг. красителями применяют для окраски приборов, электро- и радиоаппаратуры, бижутерии и т. п. Нек-рые красители, обладающие высокой атмосферостойкостью, используют и для окраски строит. конструкций.

Адсорбционное крашение солями металлов основано на образовании цветных соед. в порах оксидной пленки в процессе обработки изделия р-рами солей при 30–50 °С. По одновременному способу изделие подвергают действию р-ра одной соли, по двухванному – последоват. действию р-ров двух солей (см. табл.).

Получаемые окраски весьма светостойки. Этот способ крашения применяют в произ-ве строит. конструкций и деталей.

Благодаря высокой активности оксидной пленки и способности окраски вытравляться можно получать многоцветные рисунки. В этом случае, используя желатиновые покрытия, послед. окраску изделий осуществляют р-рами красителей в орг. р-рителях.

После крашения любым из способов пленку обязательно подвергают уплотнению (силингу), для чего изделие кипятят в деминерализов. воде (pH 5,5–6,0) в течение времени, равном длительности анодирования. При этом поры оксидной пленки Al закрываются вследствие превращ. Al_2O_3 в

СОЛИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО КРАШЕНИЯ, И ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПИГМЕНТЫ

Соль		Образующийся пигмент	Цвет оксидной пленки
первая ванна	вторая ванна		
Железа-аммония оксалат	Отсутствует	Оксид железа	Золотистый
Железа-аммония оксалат	Сульфид аммония	Сульфид железа	Черный
Ацетат Co(II)	Перманганат K	Оксиды Co и Mn	Бронзовый
Ацетат Pb(III)	Хромат K	Хромат Pb	Желто-оранжевый
Ацетат Ni(II) или Pb(III)	Сульфид аммония	Сульфиды Ni или Pb	Черный

полиморфиую гидратир. форму, занимающую больший объем. Пов-сть алюминия после этого становится твердой и гладкой, а пленка утрачивает сорбционную способность. С целью получения более светостойкой окраски для уплотнения используют р-ры ацетата Ni или Co с концентрацией 5 мг/л. При кипячении эти соли гидролизуются до гидроксидов, закрывающих поры пленки. Кроме того, возможно образование комплексов красителей с Ni и Co, что также повышает светостойкость окрасок.

Лит.: Синявский В. С., Вальков В. Д., Будов Г. М., Коррозия и защита алюминиевых сплавов, М., 1979; Органические синтетические красители. Каталог, 4 изд., М., 1977 (НИИТЭХИМ); то же, Чебоксары, 1984 (НИОПИК); Schenk M., Werkstoff Aluminium und seine anodische Oxydation, Bern, 1948; Hübner W. W. G., Speiser C. T., Die Praxis der anodischen Oxydation des Aluminiums, 3 Aufl., Düsseldorf, 1977. *Б. Р. Фейгельсон.*

КРАШЕ́НИЕ ПЛАСТИ́ЧЕСКИХ МАСС, осуществляют орг. и неорг. пигментами, жиро- и спирторастворимыми красителями. К ним предъявляют след. требования: совместимость с полимером, отсутствие миграции на пов-сть, устойчивость при т-ре переработки пластика, находящегося в расплавленном состоянии, инертность по отношению к полимерам (не должны вступать с ними в хим. взаимодействие), а также устойчивость к действию света, хим. реагентов и др. при эксплуатации. Для каждого вида пластмасс существует определенный ассортимент пигментов и красителей; выбор их определяется условиями эксплуатации изделий.

Получение окрашенных пластмасс крашением в массе включает стадии: смешение полимера с красителем или пигментом, расплавление окрашенной смеси и грануляцию или формование изделия.

Благодаря способности растворяться в полимерах в условиях их переработки красители легко диспергируются в пластмассах. Для крашения полиметилметакрилата, полистиролов, поликарбонатов, аминопластов и др. пригодны жиро- и спирторастворимые красители; полиолефины и ПВХ окрашивают только устойчивыми к миграции орг. и неорг. пигментами.

При крашении пигментами (порошки) происходит почти одновременно распределение, измельчение и смачивание их частиц расплавом полимера. Поэтому, чтобы готовое изделие имело однородную, равномерную окраску, пигменты следует очень тщательно диспергировать в полимере. Для достижения этого применяют концентраты пигментов (спец. выпускные их формы), а крашение проводят при интенсивном перемешивании. Концентраты, представляющие собой гранулы, состоят из пигмента и полимера-носителя, в качестве к-рого используют, как правило, полимер, предназначенный для окрашивания. Содержание орг. пигмента в концентрате составляет 15–25%, неорганического – 40–50%. Пигмент в полимере-носителе очень тщательно диспергируют, поэтому благодаря высокой дисперсности пигмента при крашении концентратами достигается его хорошее распределение и макс. интенсивность окраски. Выпускаемые концентраты предназначены для крашения определенного вида пластмасс. Более универсальны суперконцентраты пигментов, к-рые содержат, помимо полимера-носителя, св. 30% низкомол. диспергирующих в-в (напр., глицериновый эфир гидрированной канифоли, низкомол. полиэтилен), хорошо совместимых с разл. типами пластмасс. Поэтому суперконцентратами можно окрашивать неск. видов пластмасс. Концентраты и суперконцентраты не пылят, что улучшает условия труда и исключает потери пигментов, легко дозируются.

Наиб. часто крашение термопластов производят в процессе переработки их в изделия, используя концентраты или суперконцентраты. Последние либо смешивают с неокрашенными гранулами термопласта в тихоходных смесителях в течение 10–15 мин, после чего полимер подвергают переработке в изделия, либо подают через дозирующее устройство непосредственно в перерабатывающую машину. Кол-во концентрата определяется требуемой интенсивностью окраски. Крашение можно осуществлять и порошкообразными пигментами или красителями («сухой» способ); их смешивают с гранулами неокрашенного термопласта перед его переработкой в изделие.

Крашение термопластов на заводах-изготовителях полимеров производят смешением пигментов или концентратов с полимером, после чего смесь гомогенизируют в экструдере или пластосмесителе и гранулируют.

Крашение реактопластов, в частности аминопластов и фенопластов, производят двумя способами – мокрым и сухим. По первому способу краситель или пигмент (в виде порошка либо специально приготовленной пасты) смешивают в смесителе с мочевино-, меламино- или фенолоформальд. смолой, наполнителями, стабилизаторами и др. добавками, используемыми при произ-ве пластмасс. Окрашивание таким способом возможно только на заводах-изготовителях пластмасс. По второму способу краситель или пигмент смешивают с порошкообразными смолами в шаровых мельницах. Способ используется как на заводах-изготовителях пластмасс, так и на заводах их перерабатывающих. При крашении феноло-формальд. смол используют большие кол-ва белого пигмента (напр., TiO_2), чтобы перекрыть собственную окраску смолы (от бежевой до коричневой). Фенопласты окрашивают в темные насыщ. тона, аминопласты – в яркие светлые и пастельные.

Ненасыщ. полиэфирные смолы окрашивают жиро- и спирторастворимыми красителями, к-рые предварительно растворяют в орг. р-рителе (целесообразно в одном, напр. в толуоле или диоктилфталате) и полученный р-р смешивают со смолой. Таким образом получают прозрачные цветные полуфабрикаты, из к-рых путем последоват. операций – рубки, фрезерования и полирования – изготовляют пуговицы и др. изделия. Для крашения стеклонаполненных полиэфирных смол применяют гл. обр. неорг. пигменты. Орг. пигменты используют преим. в тех случаях, когда требуется, чтобы изделие обладало светопропускающей способностью, напр. кровельные и гофрированные плиты в стр-ве. Чтобы обеспечить хорошее распределение порошкообразных пигментов в смоле, готовят пасты: пигмент тщательно смешивают (перетирают) с небольшим кол-вом полиэфирной смолы или с дибутилфталатом на краскотерке. Содержание пигмента в пасте 25–40%. Во время крашения при перемешивании смолу рекомендуется добавлять в пигментную пасту небольшими порциями.

Значительно реже осуществляют поверхностную окраску мелких изделий из пластмасс (напр., светофильтры, оправы для очков, пуговицы); изделия из полиметилметакрилата, полистиролов и этролов лучше всего окрашивать дисперсными красителями в водных ваннах, изделия из полиамидов – кислотными красителями. Получаемые при этом окраски имеют низкие светостойкость и устойчивость к мех. воздействиям.

Лит.: Крашение пластмасс, пер. с нем., Л., 1980; «Хим. пром-сть за рубежом», 1979, в. 5 (197), с. 1–10; Калинская Т. В., Доброневская С. Г., Аврутина Э. А., Окрашивание полимерных материалов, Л., 1985; Концентраты красителей для термопластичных полимеров. Обзор информации, М., 1985 (НИИТЭхим). *В. И. Пескова.*

КРАШЕ́НИЕ РЕЗИ́НО-ТЕХНИ́ЧЕСКИХ ИЗДЕ́ЛИЙ, осуществляют орг. и неорг. пигментами, к к-рым предъявляют след. требования: не растворяться в каучуке и бензоле, быть стойкими при т-рах вулканизации и к действию воды, мыла, быть устойчивыми к миграции, не оказывать влияния на

вулканизацию, не содержать вредных в-в, усиливающих старение окрашенных резин (напр., солей Mn, Cu).

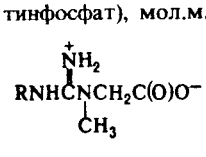
Для крашения РТИ используют ZnO, литопон, TiO_2, железооксидные пигменты, охру, Cr_2O_3, ультрамарии, азопигменты на основе дихлорбензидина (напр., оппазин красный 3720, хостазин желтый АшР; ФРГ) или на основе арилидов 3-гидрокси-2-нафтойной к-ты (напр., пигменты розовый Ж, красный 5С), пигменты зеленый фталоцианиновый, чисто-голубой фталоцианиновый, синий антрахиноновый и др. Перечисленные пигменты пригодны для крашения РТИ, получаемых любым способом вулканизации. Азопигменты золотисто-желтый прочный, желтый прочный, желтый прочный К, азолаки (лак бордо СК, лак рубиновый СК, лак ярко-розовый) можно применять для крашения РТИ, получаемых только прессовой и паровоздушной вулканизацией.

Крашение производят в массе на заводах, изготовляющих РТИ: каучук смешивают с наполнителями, пигментом, вулканизующими агентами и др. ингредиентами резиновой смеси в резиносмесителях или др. оборудовании и обрабатывают на каландрах, после чего резиновая смесь поступает в форму, в к-рой происходит вулканизация окрашенного изделия. Для лучшего распределения в резиновой смеси пигменты применяют в спец. выпускной форме – чаще в виде гранул, состоящих из пигмента (40–50%) и каучука (выпускаются под назв. оппазины и хостазины; ФРГ), или в виде пасты, приготовленной, напр., из стеариновой к-ты и пигмента. Гранулы устойчивы при хранении, не пылят, что значительно улучшает условия труда, пигменты в них тщательно диспергированы, поэтому хорошо и быстро распределяются в резиновой смеси. Для обеспечения яркой окраски резин в резиновые смеси вводят также белый пигмент.

При крашении латексов пигменты для придания им гидрофильности предварительно диспергируют в воде с добавлением смачивателя и диспергатора в шаровой мельнице или др. оборудовании. Затем полученную пасту пигмента смешивают с латексом. Изделия из окрашенного латекса изготовляют обычными методами, напр. маканием (см. *Латексы синтетические*).

Лит.: Нобль Р. Дж., Латекс в технике, пер. с англ., Л., 1962; Химия синтетических красителей, под ред. К. Венкатарамана, т. 5, Л., 1977; Белозеров Н. В., Технология резины, 3 изд., М., 1979. *В. И. Пескова.*

КРЕАТИНФО́СФОРНАЯ КИСЛОТА́ (фосфокреатин, креатинфосфат), мол.м. 211,12 [ф-ла I; R = $P(O)(OH)_2$]; бесцв. кристаллы, раств. в воде. Устойчива в щелочной среде, легко гидролизуется в кислой: при 100 °С в 1 н. р-ре HCl полный гидролиз осуществляется за 60 с (молибдаты значительно ускоряют этот процесс).



I

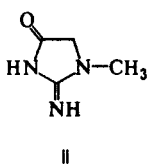
Содержится гл. обр. в возбудимых тканях (в скелетных мышцах, сердце, мозге и нервных тканях). Относится к высокоэнергетич. фосфорилированным соед.: при гидролизе в организме по связи N—P с образованием креатина [в ф-ле I R = H; т. пл. 291 °С (с разл.)] и H_3PO_4 изменение стандартной своб. энергии (ΔG^0) составляет ок. −43 кДж/моль, что по абс. величине больше, чем при гидролизе АТФ до аденозиндифосфата, или АДФ (у последней р-ции $\Delta G^{0'}$ ок. −30 кДж/моль).

Биол. ф-ция К. к. – поддержание в тканях постоянной концентрации АТФ. Это осуществляется благодаря обратимой р-ции:

$$\text{К. к.} + \text{АДФ} \rightleftarrows \text{Креатин} + \text{АТФ}$$

Ее катализирует фермент креатинкиназа, к-рая представлена в клетках двумя формами (цитоплазматич. и митохондриальной), различающимися по своим св-вам. В условиях, когда энергия АТФ мышечной клетки расходуется на ее сокращение (при этом образуется АДФ и H_3PO_4), равновесие р-ции смещается вправо и нормальный уровень АТФ восстанавливается. Содержание К. к. в покоящейся мышце в 3–8 раз больше, чем АТФ, что позволяет полностью обеспечивать постоянный уровень АТФ в короткие промежутки усиленной мышечной активности. В отсутствие нагрузки в результате гликолиза и окислит. фосфорилирования осуществляется синтез АТФ, равновесие р-ции смещается в сторону образования К. к. В этих условиях из общего содержания креатина в мышцах (сам креатин и К. к.) значит. доля (более 50%) приходится на К. к. (120–350 мг на 100 г мышц). В мышцах мн. беспозвоночных роль носителя резервной формы энергии выполняет не К. к., а аргининфосфат. Эти и др. фосфорилированные производные гуанидина, осуществляющие такие ф-ции, наз. фосфагенами.

В организме К. к. подвергается спонтанному неферментативному гидролизу с образованием креатинина (ф-ла II), к-рый постоянно выделяется с мочой (отношение выделяемого в сутки креатинина в мг к весу тела в кг наз. креатининовым коэффициентом). Выделение креатинина падает при нервно-мышечной дистрофии, диабете, гипертиреозе, нарушении ф-ций почек и нек-рых др. болезнях, что используют для диагностики.



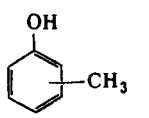
II

Лаб. синтез К. к. осуществляют из креатина и $POCl_3$. Его также выделяют из безбелкового фильтрата ткани в виде соли Ba, к-рая раств. в воде и не раств. в этаноле. Определение К. к. осуществляют по выделившейся в результате гидролиза в кислой среде H_3PO_4 и др. способами.

Лит.: Практикум по биохимии, под ред. Н. П. Мешкова и С. Е. Северина, М., 1979, с. 188–89; Основы биохимии, пер. с англ., М., 1981, т. 1, с. 349–53; т. 3, с. 1417–19. *С. Е. Северин.*

КРЕ́БСА ЦИКЛ, то же, что *трикарбоновых кислот цикл*.

КРЕЗО́ЛЫ (метилфенолы, гидрокситолуолы), мол. м. 108,14. Существуют *орто-*, *мета-* и *пара*-изомеры – бесцв. кристаллы или жидкости (см. табл.). К. хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне; раств. в воде, р-рах щелочей (с образованием солей – крезолятов). Подобно фенолу, К. – слабые к-ты. Легко вступают в р-ции электроф. замещения, конденсации, напр. с альдегидами. *п*-К. окисляется оксидами Pb, Mn или Fe до *п*-гидроксибензойной к-ты, более сильными окислителями – до хинона или гидрохинона. При каталитич. восстановлении К. превращ. в метилциклогексанолы и метилциклогексаноны. Изомеры К. при смешении с хлорной водой в присут. NH_3 образуют окрашенные соед.: *о*-К. дает желто-бурую окраску, переходящую в зеленоватую, *м*-К. – зеленую, переходящую в темно-желтую, *п*-К. – темно-желтую, переходящую в оранжевую или красную. Техн. смесь *о*-, *м*- и *п*-К. наз. трикрезолом.



СВОЙСТВА КРЕЗОЛОВ

Показатель	*о*-К.	*м*-К.	*п*-К.	Смесь изомеров (сырой К.)
Т. пл., °С	30,9	11,0	31,8	11–35
Т. кип., °С	191,0	202,8	201,9	190–203
d_4^{20}	1,0465	1,0336	1,0347	1,03–1,05
n_D^{20}	1,4423	1,5398	1,5395	—
K_a (водный р-р, 20 °С)	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$9,8 \cdot 10^{-11}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	—
Р-римость в воде при 20 °С, %	3,1	2,4	2,35	—

В пром-сти основной источник получения К. – крезольные фракции смол, образующихся при коксовании каменного угля, термич. обработке горючих сланцев и пиролизе древесины. Разделяют К. фракционной дистилляцией. Кроме того, *п*-К. синтезируют сульфированием толуола серной к-той с послед. щелочным плавлением натриевой соли *п*-толуолсульфокислоты; *о*-К. – алкилированием фенола метанолом.

Сырой К. применяют в произ-ве феноло-альдегидных смол, дезинфекционных ср-в, *о*-К и *п*-К – также в произ-ве азокрасителей, *о*- и *п*-гидроксибензальдегида, аминометокситолуолов (крезидинов) *п*-К используют для синтеза антиоксиданта *2 6-ди-трет-бутил-4-метилфенола*, *о*-К – для получения 2,6-динитро-*о*-крезола – сырья в произ-ве инсектофунгицидов и гербицидов, салицилового альдегида, *м*-К – для получения мускус-кетона, мускус-амбретта и др (см *Мускусы*)

К раздражают слизистые оболочки дыхат путей, вызывают конъюнктивиты, ПДК 0,5 мг/м^3 (для *м*-К и *п*-К) и 0,1 мг/м^3 (для *о*-К)

Лит Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v 2, N Y, 1978, p 72 96

Г И Пуца

КРЕ́КИНГ (англ cracking, букв – расщепление), высокотемпературная переработка нефти и ее фракций с целью получения, как правило, продуктов меньшей мол массы – моторных топлив, смазочных масел и т п, а также сырья для хим и нефтехим пром-сти К протекает с разрывом связей С—С и образованием своб радикалов или карбанионов Одновременно с разрывом связей С –С происходят дегидрирование, изомеризация, полимеризация и конденсация промежуточных и исходных в-в В результате двух последних процессов образуются т наз крекинг-остаток (фракция с т-рой кипения более 350 °С) и *кокс нефтяной* Метод К был запатентован В Г Шуховым и С Гавриловым (1891) Их науч. и инженерные решения были повторены У Бартоном при сооружении первой в мире пром установки (США, 1915–18) Первые отечеств установки К построены в нач 30-х гг.

К проводят нагреванием нефтяного сырья или одновременным воздействием на него высокой т-ры и катализаторов В первом случае процесс применяют для получения бензиновых (низкооктановые компоненты автомобильных топлив) и газойлевых (компоненты флотских мазутов, газотурбинных и печных топлив) фракций, высокоароматизир нефтяного сырья в произ-ве техн углерода (сажи), а также α-олефинов (см *Термический крекинг*), котельных, а также автомобильных и дизельных топлив (см *Висбрекинг*), нефтяного кокса, а также углеводородных газов, бензинов и керосино-газойлевых фракций, этилена, пропилена, а также ароматич углеводородов (см *Пиролиз нефтяного сырья*) Во втором случае процесс используют для получения базовых компонентов высокооктановых бензинов, газойлей, углеводородных газов (см *Каталитический крекинг*), бензиновых фракций, реактивных и дизельных топлив, нефтяных масел, углеводородных газов, а также сырья для процессов пиролиза нефтяных фракций и каталитич риформинга (см *Гидрокрекинг*)

Используют также др виды пиролитич расщепления сырья, напр процесс получения этилена и ацетилена действием электрнч разряда в метане (электрокрекинг), осуществляемый при 1000–1300 °С и 0,14 МПа в течение 0,01–0,1 с, К в присут кислорода (окислит пиролиз) и в плазме

Мировая доля процессов К в общем объеме нефтепереработки 28,3%, в СССР – 10,3% (1986)

Лит Смидович Е. В., в кн Технология переработки нефти и газа 3 изд., ч 2, М 1980. См также лит при статьях о др видах крекинга

КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА́ H_2SiF_6, как индивидуальное соед не существует, анион SiF_6^{2-} присутствует в р-ре SiF_4 в водн и фтористоводородной к-те, а также в многочисл. солях – *фторосиликатах*, напр Na_2SiF_6 Водный р-р SiF_4 кроме ионов SiF_6^{2-} содержит SiF_5^-, $SiF_4 \cdot 2H_2O$, $Si(OH)F_3 \cdot 2H_2O$ и HF При 20 °С плотн 10-, 20- и 30%-ного водного р-ра H_2SiF_6 составляет соотв 1,0834, 1,1748 и 1,2742 г/см^3 При 25 °С ρ 0,012 (7,2% по массе H_2SiF_6), 9,4 10^{-3} (0,9%) и 7,6 10^{-3} Ом см (0,06%) На кривой зависимости т-ры кипения от концентрации фтора имеется максимум при 110–115 °С и содержании F 20–25% по массе При увеличении кислотности среды повышается парциальное давление SiF_4 и HF над водными р-рами При введении сильной к-ты в р-р увеличивается парциальное давление SiF_4 и уменьшается парциальное давление HF Для водных р-ров H_2SiF_6 $\Delta H^0_{обр}$ –2404 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ –2209 кДж/моль

Известны кристаллич соед состава $H_2SiF_6 \cdot 4H_2O$ (решетка моноклинная, $a = 0{,}60170$ нм, $b = 0{,}99501$ нм, $c = 0{,}65411$ нм, $\beta = 105{,}75°$, пространств группа $P2_1/c$, $z = 2$; т пл –53 °С, с разл) и $H_2SiF_6 \cdot 6H_2O$ (решетка моноклинная, $a = 0{,}56342$ нм, $b = 1{,}39880$ нм, $c = 0{,}60320$ нм, $\beta = 104{,}60°$, пространств группа $P2_1/c$, т пл –12 °С), представляющие собой соли оксония $(H_5O_2)_2SiF_6$ и $(H_5O_2)_2SiF_6 \times 2H_2O$ Предполагается существование $H_2SiF_6 \cdot 2H_2O$ с т пл 20 °С и $H_2SiF_6 \cdot 10H_2O$ с т пл –60 °С (с разл.) К к – сильная к-та На пов-сти Fe и Cu образует защитные пленки

Получают К к. при растворении SiF_4 в воде (концентрация SiF_4 может достигать 60%) или фтористоводородной к-те, взаимод Na_2SiF_6 с к-тами, в пром-сти – из газов произ-ва простого суперфосфата, из паров, получаемых при упаривании H_3PO_4 (достигаемая концентрация H_2SiF_6 10–25%) Из р-ров м б извлечена экстракцией трибутилфосфатом или орг аминами

Применяют К к в произ-ве фторосиликатов, AlF_3, Na_3AlF_6, NaF, CaF_2, NH_4F и др неорг фторидов, при получении аморфного SiO_2 Ее используют также как компонент р-ров для полировки и травления стекла, электролитов для получения гальваних покрытий из цветных металлов и в хим источниках тока, как реагент для укрепления глиистых почв и пов-сти бетоиных сооружений, консервант древесины, дезинфицирующее ср-во для резервуаров в произ-ве пива

Лит Лопаткина Г А, Богачев Г Н в кн Труды Уральского научно-исследовательского химического института, Свердловск, 1980, в. 50, с. 32 42 Тесленко В В, Раков Э Г, «Хим пром-сть», 1981, № 12, с. 40 (744) 43 (747)

Э Г Раков

КРЕ́МНИЕВЫЕ КИСЛО́ТЫ, соед общей ф-лы $nSiO_2 \times mH_2O$ Известны ортокремниевая к-та H_4SiO_4 (плотн аморфной 2,1–2,3 г/см^3, о др св-вах см табл), метакремниевая H_2SiO_3, пирокремниевая $H_6Si_2O_7$, дикремниевые $H_2Si_2O_5$ и $H_{10}Si_2O_9$ (р-римость в воде при 20 °С 2,9 × × 10^{-4} моль/л) и поликремниевые к-ты К к – слабые к-ты, для H_2SiO_3 $K_1 = (2–3)\ 10^{-10}$, $K_2 = 10^{-11} – 10^{-13}$, для H_4SiO_4 $K_1 = 2\ 10^{-10}$, $K_2 = K_3 = K_4 = 2\ 10^{-12}$ Р-ры К к могут быть получены р-рением аморфного SiO_2 в воде, из р-ров силикатов щелочных металлов взаимод с к-тами, ионным обменом или электродиализом, гидролизом соед кремния (напр, хлорсиланов), поликонденсацией одних К к до других и т д В равновесном р-ре аморфного SiO_2 находятся мономерные формы К к, в осн H_4SiO_4 Ортокремниевая к-та стабильна при комнатной т-ре, если концентрация SiO_2 в р-ре составляет менее ~ 0,01% по массе (т е не превышает р-римость твердой фазы аморфного кремнезема) Переход H_4SiO_4 в р-р можно представить схемой

$$(SiO_2)_x + 2H_2O \rightleftarrows H_4SiO_4 + (SiO_2)_{x-1}$$

В процессе образования К к вначале получают неустойчивый истинный р-р H_4SiO_4, эта к-та в дальнейшем, благодаря наличию реакционноспособных силанольных групп SiOH, вступает в поликонденсацию, первая стадия к-рой $2H_4SiO_4 \rightarrow (HO)_3SiOSi(OH)_3 + H_2O$ В результате поликонденсации могут образовываться разнообразные поликремниевые к-ты с линейной, разветвленной, смешанной структурой К продуктам поликонденсации К к относятся гидро-

СВОЙСТВА КИСЛОТ КРЕМНИЯ

Показатель *	H_4SiO_4	H_2SiO_3	$H_2Si_2O_5$	$H_6Si_2O_7$
$\Delta H^0_{обр}$ кДж/моль	–1481 1	–1188 7	–2088 7	–2669 4
$\Delta G^0_{обр}$ кДж/моль	–1333 0	–1092 4	–1943 5	–2425,9
S^0_{298} Дж/(моль К)	192	134	192	331
Р римость при 20 °С, моль/л	7 10^{-4}	1 0 10^{-3}	2 10^{-3}	9 6 10^{-4}

* Значения ΔH^0 ΔG^0 и S^0_{298} указаны для кристаллов

золь (коллоидный кремнезем) и гидрогели кремнезема, *силикагели* (силикаксерогели) и др.

Поликремниевые к-ты имеют изоэлектрич. точку в интервале pH 2,0–3,0. Скорость поликонденсации минимальна при pH ≃ 2–3, причем в области pH < 2 р-ция ускоряется протонами, а при pH > 2 ионами OH^-. Поликонденсация в кислой среде протекает по донорно-акцепторному механизму с образованием переходного комплекса, в к-ром атом Si временно приобретает координац. число 6 (вместо 4). Устойчивость золя К. к. зависит от концентрации К. к., т-ры, pH и др. Со временем золь теряет устойчивость и переходит в гель (при pH > 7,5 гидрозоль термодинамически устойчив к коагуляции). Скорость гелеобразования максимальна при pH 5,5–6,0. Подбирая соответствующие условия и применяя спец. добавки (стабилизаторы), удается получить устойчивые высококонцентрир. золи.

Гидрозоли кремнезема – связующие материалы и наполнители в керамич. изделиях, покрытиях, в формах для литья; универсальные носители катализаторов и светочувствит. слоев в фотоматериалах; сырье для получения адсорбентов, кварцевого стекла; поглотители паров и газов в пром. аппаратах; фильтры для очистки воды и минер. масел.

Лит.: Получение и применение гидрозолей кремнезема, под ред. Ю. Г. Фролова, М., 1979 (Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, в. 107); Айлер Р., Химия кремнезема, ч. 1–2, пер. с англ., М., 1982. *В. Б. Соколов.*

КРЕ́МНИЙ (Silicium) Si, химический элемент IV гр. периодич. системы, ат. н. 14, ат. м. 28,0855. Состоит из трех стабильных изотопов ^{28}Si (92,27%), ^{29}Si (4,68%) и ^{30}Si (3,05%). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов $1{,}3\cdot10^{-29}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $3s^23p^2$; степень окисления +4 (наиб. устойчива), +3, +2 и +1; энергии ионизации при последоват. переходе от Si^0 к Si^{4+} соотв. 8,1517, 16,342, 33,46 и 45,13 эВ; сродство к электрону 1,22 эВ; электроотрицательность по Полингу 1,8; атомный радиус 0,133, ионный радиус Si^{4+} (в скобках указаны координац. числа) 0,040 нм (4), 0,054 нм (6), ковалентный 0,1175 нм.

К. – второй после кислорода по распространенности в земной коре элемент (27,6% по массе). В своб. состоянии в природе не встречается, находится преим. в виде SiO_2 (см. *Кремния диоксид*) или силикатов. В виде SiO_2 К. входят в состав растит. и животных организмов (напр., скелетные части).

Свойства. Компактный К. – в-во серебристо-серого цвета с металлич. блеском. Кристаллич. решетка устойчивой модификации кубич. гранецентрированная типа алмаза, a = = 0,54307 нм, пространств. группа $Fd3m$, $z = 4$. При высоких давлениях существуют др. полиморфные модификации: при 20 ГПа К. I с тетрагон. решеткой (a = 0,4686 нм, c = = 0,2585 нм), выше 20 ГПа К. II с кубич. (a = 0,644 нм) и К. III с гексагон. (a = 0,380 нм, c = 0,628 нм). При кристаллизации из газовой фазы на пов-стях с т-рой ниже 600 °С образуется аморфный К. Для кристаллич. Si т. пл. 1415 °С (плавится с уменьшением объема на 9%), т. кип. 3249 °С; плотн. 2,33 г/см^3; C_p^0 20,16 Дж/(моль·К); $\Delta H_{пл}^0$ 49,9 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 445,2 кДж/моль; S_{298}^0 18,9 Дж/(моль·К); давление пара 0.046 Па (1415 °С); температурный коэф. линейного расширения $3{,}72\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (291–1273 К) и $-0{,}6\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$ (84 К); теплопроводность 95,5 Вт/(м·К); ρ $2{,}4\cdot10^7$ Ом·м (25 °С); т-ра Дебая 645 К; ε 12; диамагнетик, магн. восприимчивость $-3{,}9\cdot10^{-6}$.

При обычных условиях К. хрупок, выше 800 °С становится пластичным. К. прозрачен для ИК излучения при длинах волн $\lambda > 1$ мкм; коэф. преломления 3,565 (λ = 1,05 мкм), 3,443 (λ = 2,6 мкм), 3,45 (λ = 2–10 мкм); отражат. способность 0,3 ($\lambda > 1{,}5$ мкм). К. полупроводник; ширина запрещенной зоны 1,21 эВ при т-ре ок. 0 К и 1,09 эВ при 300 К; концентрация носителей тока в К. с собственной проводимостью $1{,}5\cdot10^{16}$ м$^{-3}$ (300 К); температурная зависимость подвижности электронов и дырок [м^2/(В·с)] определяется соотв. выражениями: $\mu_n = 4{,}0\cdot10^5 T^{-2{,}6}$ ($300 \leqslant T \leqslant 400$ К) и $\mu_p = 2{,}5\cdot10^4 T^{-2{,}3}$ ($150 \leqslant T \leqslant 400$ К); при 300 К μ_n = = 0,145 м^2/(В·с), μ_p = 0,048 м^2/(В·с), коэф. диффузии электронов $3{,}5\cdot10^{-3}$ м^2/с, дырок $1{,}3\cdot10^{-3}$ м^2/с.

Электрофиз. св-ва К. зависят от природы и концентрации присутствующих примесей и структурных дефектов. Для получения монокристаллов К. с дырочной проводимостью используют легирующие добавки B, Al, Ga, In (акцепторные примеси), с электронной проводимостью – P, As, Sb (донорные примеси). Примеси Au, Cu, Fe, Mn, V и нек-рые др. существенно снижают время жизни носителей тока в монокристаллах К. Макс. р-римость примесей в К. наблюдается при 1200–1300 °С и м. б. грубо оценена по значению коэф. распределения между твердым К. и его расплавом. Акцепторные примеси в К. имеют бо́льшие значения коэф. диффузии, чем донорные. Ряд примесей (Li, Cu, Au) диффундирует по междоузлиям кристаллич. решетки с очень высокими скоростями. Для определения содержания примесей в К. высокой чистоты используют прецизионные методы: спектральный и активационный анализ, метод ЭПР и др.

Производят монокристаллы К. без дислокаций диаметром до 0,156 м. Осн. дефекты в таких монокристаллах К. скопления собств. междоузельных атомов, вакансий и атомов остаточных примесей. Для определения природы и содержания структурных дефектов в К. применяют избират. травление (в осн. смесью к-т: HF, HNO_3 и CH_3COOH), рентгеновский и др. методы.

Электрич. св-ва К. могут сильно изменяться при термич. обработке. Так, нагревание монокристаллов, содержащих кислород, до 400–500 °С приводит к увеличению электронной проводимости, а при послед. нагревании до 1000 1200 °С этот эффект пропадает. Обычно термич. обработка приводит к существ. снижению времени жизни носителей тока. Для предотвращения вредного действия термич. обработки используют предварит. обработку пов-сти монокристаллов К. спец. орг. реактивами, отжиг в хлорсодержащей атмосфере, грубую шлифовку, бомбардировку ионами и др. методы.

При низких т-рах К. химически инертен, при нагр. его реакц. способность резко возрастает. Особенно активен расплавленный К. Координац. число атома К. 4, иногда 6 (напр., во фторосиликатах, содержащих анион $[SiF_6]^{2-}$). Соед., где К. формально двухвалентен, по-видимому, содержат связь Si—Si и, как правило, полимерны. Благодаря образующейся на пов-сти защитной оксидной пленке К. устойчив на воздухе даже при повыш. т-рах. Окисляется O_2 выше 400 °С до SiO_2 (см. также *Кремния оксид*). Стоек к действию к-т, взаимод. только со смесью HNO_3 и фтористоводородной к-ты. Хорошо реагирует с р-рами щелочей с выделением H_2 и образованием силикатов. Взаимод. с F_2 уже при комнатной т-ре, с остальными галогенами – при 300 500 °С с образованием галогенидов SiX_4 или Si_nX_{2n+2} (см. *Кремния иодиды, Кремния фториды, Кремния хлориды*). С парами S при 600 °С дает дисульфид SiS_2, к-рый выше 600 °С переходит в моносульфид SiS; аналогичные, хотя и менее прочные соед., образует с Te и Se.

С H_2 К. непосредственно не реагирует, поэтому *силаны* Si_nH_{2n+2} получают косвенным путем – разложением силицидов. Аморфный К. обладает способностью растворять значит. кол-ва разл. газов, прежде всего H_2. При этом образуется твердый р-р (до 47 ат. % водорода), называемый λ-Si:H, к-рый обладает полупроводниковыми св-вами.

С азотом выше 1000 °С К. образует *кремния нитрид* Si_3N_4, с фосфором – фосфид SiP, с мышьяком – арсениды $SiAs_2$ и SiAs, с углеродом – *кремния карбид* SiC, с бором – термически и химически стойкие бориды SiB_3, SiB_6 и SiB_{12}. С большинством металлов дает тугоплавкие высокотвердые *силициды*. Об орг. производных К. см. *Кремнийорганические полимеры, Кремнийорганические соединения, Кремнийэлементоорганические соединения.*

Получение. К. производят восстановлением расплава SiO_2 углеродом в дуговых печах при 1800 °С. Чистота техн. продукта после спец. кислотной обработки ок. 99,9%. Очень небольшие кол-ва К. получают электролизом р-ров Na_2SiF_6 или K_2SiF_6 в расплавах.

Для получения К. высокой чистоты техн. продукт хлорируют до $SiCl_4$ или $SiHCl_3$. Эти хлориды подвергают глубокой очистке ректификацией, сорбцией, путем частичного гидролиза и спец. термич. обработок, а затем восстанавливают при 1200–1300 °С высокочистым H_2 в установках из нержавеющей стали или непрозрачного кварцевого стекла. Восстанавливаемый К. осаждают на прутки из К. высокой чистоты. Др. пром. метод получения К. высокой чистоты основан на разложении ок. 1000 °С SiH_4, предварительно очищенного ректификацией. SiH_4 синтезнруют взаимод. Mg_2Si с соляной или уксусной к-той, диспропорционированием $SiH(OC_2H_5)_3$ в присут. Na или р-цией $LiAlH_4$ с $SiCl_4$ в эфире. Перечисл. методами получают К. с суммарным содержанием остаточных примесей 10^{-7}–10^{-8}% по массе.

Монокристаллы К. выращивают по методу Чохральского или бестигельной зонной плавкой (см. *Монокристаллов выращивание*). В первом случае процесс проводят в кварцевых тиглях в вакууме или инертной атмосфере с применением нагревателей из особо чистого графита. Масса исходной загрузки 60–100 кг, диаметр получаемых монокристаллов до 0,15 м, длина до 1,5–2,0 м. Зонную плавку проводят в глубоком вакууме или атмосфере особо чистого H_2; этим способом получают наиб. чистые монокристаллы. Диаметр монокрнсталлов до 0,125 м, длина до 1,5 м. Легируют монокристаллы непосредственно в процессе выращивания. Для получения однородных монокристаллов, легированных фосфором, их часто облучают медленными нейтронами [$^{30}Si(n, \gamma) \rightarrow {}^{31}Si \xrightarrow{2,6\ ч} {}^{31}P(\beta)$].

Профилир. монокрнсталлы выращивают с помощью спец. формообразователя по способу Степанова, «горизонтальным сдергиванием» со своб. пов-сти расплава, кристаллизацией на спец. дендритных затравках. Поликристаллич. слитки получают направленной кристаллизацией в графитовой изложнице в условиях строго контролнруемого теплоотвода.

Осн. пром. метод получения эпитаксиальных слоев и структур К.–хим. осаждение из газовой фазы с использованием смеси особо чистых $SiCl_4$ и H_2. Процесс проводят в проточных металлич. и кварцевых реакторах при 1250 °С н атм. давлении с применением индукционного или радиационного нагрева. Эпитаксиальные слои наращивают на ориентированные и прошедшие спец. мех. и хим. обработку подложки из монокристаллич. К., размещаемые на кварцевом или графитовом (с покрытием SiC) пьедестале. Для снижения т-ры эпитаксиального наращивання в качестве источника К. используют SiH_2Cl_2, а сам процесс проводят при 6,6–9,3 кПа. Применяют также термич. разложение SiH_4 (т-ра кристаллизации до 1000–1050 °С). Самую низкую т-ру кристаллизации (700–800 °С) обеспечивает метод мол. эпитаксии – наращивание из мол. пучков, получаемых нагреванием кремниевых заготовок электронным лучом в условиях глубокого вакуума (10^{-9}–10^{-10} Па). Жидкофазную эпитаксию из р-ра К. в металлнч. расплаве (наиб. часто Sn) проводят при 1100–1200 °С.

Пленки гидрогенизир. К., нлн α-Si:H, получают плазмохим. разложением SiH_4, реактивным катодным распылением К. в атмосфере H_2, а также хим. осажденнем из газовой фазы с нспользованием смеси хлоридов К. и H_2. Пленкн наращивают на металлич. и стеклянные пластнны при 200–400 °С.

Определеиие. Качественно К. обнаружнвают по образованию (преим. в кислых средах) коллоидных р-ров гидратированного SiO_2, окрашенных солей кремнемолнбденовой к-ты $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$. Макроколичества К. (не менее 0,1% по массе) определяют гравнметрически, титрнметрически и фотометрически. Гравнметрич. методы основаны на способности К. образовывать гель H_2SiO_3, к-рый затем высушивают и взвешивают. При титриметрич. определении К. переводят в H_2SiF_6, тнтруют щелочью илн осаждают в виде малорастворимых солей $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ и определяют Mo в осадке. Большинство фотометрич. методов основано на переводе бесцв. H_2SiO_3 в желтую кремнемолибденовую к-ту, к-рую н определяют.

Микроколичества К. определяют след. методами: эмиссионным спектральным (до $1 \cdot 10^{-5}$%), нейтронно-активационным (до $1 \cdot 10^{-6}$%), масс-спектрометрич. (до $1 \cdot 10^{-6}$%), атомно-абсорбционным с непламенной атомизацией (до $1 \cdot 10^{-4}$%).

Применеиие. К.–один нз осн. полупроводннковых материалов в электронике. Прнборы на его основе могут работать при т-рах до 200 °С. Его используют для изготовления интегральных схем, диодов, транзисторов, солнечных батарей, фотоприемников, детекторов частиц в ядерной физике и др., а также линз в прнборах ИК техники. В металлургии К. применяют как восстановитель (для получения силикомарганца, силикоалюминия и др.), при произ-ве ферросилиция, для раскислення – удаления растворенного в расплавленных металлах кислорода. К.–компонент электротехн. н др. сталей, чугунов, бронз, силуминов. К. и его соед. используют для получення кремннйорг. производных и силицидов ряда металлов. α-Si:H применяют для изготовления солнечных батарей, полевых транзисторов и др.

Мировое произ-во К. (без СССР) для нужд полупроводникового приборостроения составляет ок. 5000 т/год полнкрнсталлич. К. и ок. 2200 т/год монокристаллов (1984).

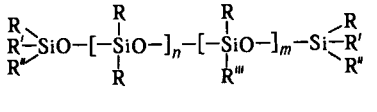
К.–биогенный элемент. Он необходим для нормального роста и развития человека, животных, растений и микроорганизмов: является структурным элементом соединит. ткани, связывая макромолекулы мукополисахаридов и коллагена, играет существ. роль в метаболизме мн. растений и морских организмов, влияет на скорость минерализации и препятствует возникновению атеросклероза. Соед. К. токснчны. Вдыхание мельчайших частиц пыли SiO_2 и др. соед. К. (напр., асбеста) вызывает опасную профессиональную болезнь – силикоз.

К. получен впервые Ж. Л. Гей-Люссаком и Л. Ж. Тенаром в 1811.

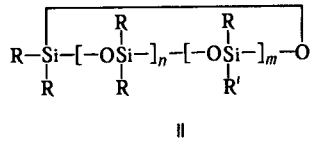
Лит.: Реньян В. Р., Технология полупроводнинкового кремния, пер. с англ., М., 1969; Медведев С. А., Введение в технологию полупроводниковых материалов, М., 1970; Мильвидский М. Г., Полупроводниковые материалы в современной электроинке, М., 1986; Нашельский А. Я., Технология полупроводниковых материалов, М., 1987.

М. Г. Мильвидский.

КРЕМНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ ЖИ́ДКОСТИ (силиконовые масла), олигоорганосилоксаны, не содержащие реакционноспособных функц. групп и сохраняющие текучесть в широком диапазоне т-р (от – 135 до 250–300 °С). Имеют линейное н разветвленное (ф-ла I) или циклич. (II) строение:



I



II

В ф-лах R = CH_3, C_2H_5, H; R′, R″ = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, *изо*-OC_8H_{17}; R‴ = C_6H_5, $C_6H_3Cl_2$, $CH_2CH_2CF_3$, CH_2CH_2CN, $[-OSi(CH_3)_2-]_p-OSi(CH_3)_3$ ($p = 0$–10), *изо*-OC_8H_{17}, H. Для I: $n = 0$–250, $m = 0$–25, для II: $n = m = 0$–10.

В пром-стн К. ж. получают след. методами: 1) гидролитич. сополиконденсацней смесн моно-, ди- и трифункциональных органохлорсиланов (R_3SiCl, R_2SiCl_2, $RSiCl_3$) или (и) органоалкоксисиланов [R_3SiOR, $R_2Si(OR)_2$, $RSi(OR)_3$] в присут. нли отсутствии акцепторов HCl (напр., алкиламинов, пиридина, мочевины); полученный продукт (гидролизат) подвергают каталитич. перегруппировке (кат.- HCl, H_2SO_4,

СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ*, ВЫПУСКАЕМЫХ В СССР

Характеристика	I	II	III	IV	V	VI	VII
Среднечисловая мол. м.	220 2,5·10⁵	320 3500	270 1750	570 3000	1500 2550	1600 3000	
d_4^{20}	0,820 0,980	0,850 0,990	0,860 1,020	1,110 1,150	1,025 1,150	1,100 1,140	1,005
n_D^{20}	1,385 1,406	1,390-1,405	1,436-1,448	1,495-1,580	1,4302	1,3850 1,3990	1,4809
Кинематич. вязкость (20 °С), мм²/с	1 1,2 10⁶	1,5 100	1,5 500	15 1000	40-235	38 120	38-43
γ (20 °С), мН/м	18,7 20,4	19,4 20,4	25,0 25,8	25,0 34,0	23,1 24,8	21,3-21,6	26,0
Т. заст., °С	от −70 до −40	от −112 до −135	от −96 до −115	от −40 до −68	от −78 до −90	от −70 до −90	−65
Т. стекл., °С	от −125 до −135	от −125 до −135	от −125 до −140		−112	от −105 до −108	
Т-ра эксплуатации, °С	от −100 до 180	от −100 до 180	от −100 до 150	от −60 до 300	от −100 до 250	от −100 до 250	−110

* Приведены наиб. распространенные К. ж. (в скобках указаны марки К. ж.) I и II олигодиметилсилоксановые жидкости соотв. линейного (ПМС) и разветвленного (ПМС-р) строения, III олигодиэтилсилоксановые жидкости (ПЭС), IV олигометилфенилсилоксановые жидкости (ПФМС), V олигодиметил(метил)дихлорфенилсилоксановые жидкости (ХС-2-1), VI - олигодиметил(метил)-γ-трифторпропилсилоксановые жидкости (ФС), VII олигоорганосилоксановые жидкости (ПФГОС-4).

KOH, $R_4N^+OH^-$); 2) совместной полимеризацией смеси октаорганоциклотетрасилоксанов и гексаорганодисилоксанов в присут. перечисленных выше катализаторов перегруппировки.

К. ж. бесцветны; по виду напоминают очищенные нефтяные масла. Для них характерны такие ценные св-ва, как относительно малое изменение вязкости с изменением т-ры, более высокая по сравнению с жидкими углеводородами сжимаемость (до 36% по объему при 4000 МПа), низкие т-ры застывания и стеклования, гидрофобность, хим. инертность, высокие термич. (240-350 °С) и термоокислит. (150-300 °С) стабильности, хорошие диэлектрич. св-ва.

Св-ва К. ж. изменяются в широких пределах в зависимости от типа орг. радикалов, связанных с атомами Si (см. табл.). Наиб. широкое распространение получили олигодиметилсилоксановые жидкости линейного и разветвленного строения (в ф-ле I R R''' = CH_3). Их применяют как демпфирующие, амортизаторные, гидравлич. жидкости, дисперсионные среды в пластичных смазках, техн. вазелинах и теплопроводных пастах, теплоносители, антивспениватели для неполярных орг. сред, неподвижные фазы ГЖХ, жидкие диэлектрики.

Олигодиэтилсилоксановые жидкости (ф-ла I; R - R''' = = C_2H_5) благодаря более низким т-рам замерзания, хорошей совместимости с др. орг. средами и лучшим смазывающим св-вам, чем у олигодиметилсилоксановых жидкостей, используют также как дисперсионные среды для консистентных смазок, низкотемпературных жидкостей и смазочных масел.

Олигометилфенилсилоксановые жидкости (ф-ла I; R R''' = CH_3, C_6H_5) обладают повыш. термостойкостью - до 200-250 °С (кратковременно - до 300 °С) в зависимости от числа фенильных групп в молекуле. Поэтому осн. назначение их (кроме указанных выше), а также метилфенилциклосилоксанов рабочая среда в диффузионных вакуумных насосах и высокотемпературные теплоносители.

С целью модификации св-в К. ж. в орг. радикалы, связанные с атомами Si, вводят атомы галогенов или разл. полярные группы. Среди таких К. ж. наиб. практич. применение находят, напр., олигодиметил(метил)дихлорфенилсилоксаны (в ф-ле I R - R'' = CH_3, R''' = $C_6H_3Cl_2$) и олигодиметил(метил)-γ-трифторпропилсилоксаны (в ф-ле I R - R'' = CH_3, R''' = $CH_2CH_2CF_3$), а также К. ж., содержащие в молекуле одновременно группы CH_3, $C_6H_3Cl_2$ и $CH_2CH_2CF_3$. Для них характерны повыш. смазывающие св-ва и термостойкость; их используют как термостойкие (до 200-250 °С) смазочные масла, гидравлич. жидкости, работоспособные также от −60 до −100 °С, и др.

Смазывающая способность К. ж. улучшается и при введении в молекулы олигоорганосилоксанов негидролизующихся алкоксигрупп. Напр., олигооргано(2-этилгексилокси)силоксан (R = CH_3, C_6H_5 или др., R' - R''' = *изо*-OC_8H_{17}) - масло для холодильных машин, совместимое с фреонами.

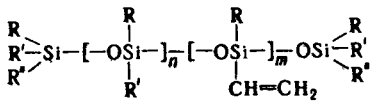
Олигоорганогидридсилоксаны (в ф-ле I R = CH_3 или C_2H_5, R' R''' = H), а также олигоорганосиланоляты Na (R = CH_3 или C_2H_5, R' - R''' = ONa), содержащие реакционноспособные по отношению к разл. пов-стям группы SiH и SiONa, служат гидрофобизаторами текстильных и строит. материалов. В качестве полярных диэлектриков для конденсаторов применяют олиго(метил)-β-цианоэтилсилоксаны (в ф-ле I R R'' = CH_3, R''' = CH_2CH_2CN); в зависимости от числа групп CH_2CH_2CN в молекуле для них ε 7-20.

Мировое произ-во К. ж. достигает ~ 150 тыс. т/год (1984).

Лит.: Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 1141 50; Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С., Свойства и области применения кремнийорганических продуктов, М., 1975; Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение, под ред. М. В. Соболевского, М., 1985.

М. В. Соболевский.

КРЕМНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ КАУЧУКИ́ (силоксановые, силиконовые каучуки), кремнийорг. полимеры общей ф-лы I [R и R' - алкильные или арильные группы (в осн. CH_3), R'' - OH, реже - CH_3], превращающиеся после вулканизации в резину.



Распределение звеньев в макромолекулах статистическое. Отечеств. пром-сть выпускает: диметилсилоксановый каучук СКТ (R = R' = CH_3, *m* = 0) и каучуки, содержащие также 0,05-0,5 мол. % метилвинилсилоксановых звеньев, - СКТВ (R = R' = CH_3), СКТФТ (R = CH_3, R' = $CH_2CH_2CF_3$), сополимерные каучуки СКТФВ (содержат звенья с R = R' = = CH_3 и 8-50 мол. % звеньев с R = CH_3, R' = C_6H_5), СКТЭ (R = R' = CH_3 и 8 мол. % или более звеньев с R = = R' = C_2H_5).

Разрабатываются К. к. блочного строения, напр. с блоками $[-(C_6H_5)_2SiO-]_n$, частично силоксановой природы, содержащие в цепи ариленсилоксановые звенья $-(CH_3)_2SiC_6H_4Si(CH_3)_2O-$, карбораниленсилоксановые $-(CH_3)_2SiCB_{10}H_{10}CSi(CH_3)_2O-$, атомы P, B, Ti или др. элементы. Эти полимеры обладают повыш. теплостойкостью.

Строение и свойства. Среднемассовая мол. масса пром. каучуков $(4-8)\cdot10^5$. Зависимость характеристич. вязкости (в дл/г) при 25 °С от мол. массы (*M*) выражается ур-ниями: $[\eta] = 2{,}15\cdot10^{-4}M^{0.6}$ (для СКТ; толуол); $[\eta] = 2{,}25 \times \times 10^{-4}M^{0.61}$ (для СКТФТ; этилацетат). Плотность СКТ ~ 0,97 г/см³, n_D^{20} 1,4028. Раств. в углеводородах, сложных и простых эфирах, CCl_4, $CHCl_3$.

Форма молекул - спираль, на наружной пов-сти к-рой расположены орг. группы. Это обусловливает гидрофобность и слабое межмол. взаимод., к-рое вместе с почти своб. вращением вокруг связи Si - O приводит к низкой плотности энергии когезии (напр., для СКТ 230 МДж/м³). Для К. к.

характерны низкие теплопроводность и диэлектрич. проницаемость [напр., для СКТ соотв. 0,167 Вт/(м·К) и 2,8], низкие т-ры стеклования (напр., – 123 °С для СКТ, – 56 °С для СКТФТ), быстрая кристаллизуемость из-за высокой подвижности и регулярности макромолекул (СКТ быстро кристаллизуется при т-рах ⩽ 50 °С; степень кристалличности достигает 70%). При нарушении регулярности (замена 10–20 мол.% групп $R' = CH_3$ на др. группы) способность к кристаллизации резко снижается. Не кристаллизуются из-за отсутствия стереорегулярности К. к., у к-рых $R \neq R'$.

При т-рах выше 197 °С СКТ подвергается деструкции с образованием циклосилоксанов; процесс гетеролитический, катализируется полярными примесями, особенно основаниями. В присут. воды под давлением протекает гидролиз по связи Si—O.

Термоокислит. деструкция СКТ начинается выше 197 °С и сопровождается выделением H_2, CH_4, CH_2O, CO, CO_2, H_2O, CH_3OH, HCOOH. К. к., содержащие у атома Si этильные и высшие алкильные группы, окисляются легче, чем СКТ, а К. к. с фенильными группами – труднее. Термоокисление сопровождается также структурированием за счет межмол. конденсации образующихся боковых силанольных групп. Процесс замедляется при введении термостабилизаторов (обычно соед. переходных металлов). Все К. к. физиологически инертны. Горят с выделением SiO_2 и большого кол-ва тепла.

Получение. К. к. синтезируют в пром-сти каталитич. полимеризацией смеси циклосилоксанов (кат.- сильные основания, напр. гидроксиды или силаноляты щелочных металлов, аммония либо фосфония, минер. к-ты). Регуляторами роста цепи служат низкомол. силоксаны $(CH_3)_3Si[—OSi(CH_3)_2—]_n CH_3$; n может варьировать от 1 до ~(5–10). Технология включает след. осн. стадии: 1) гидролиз или согидролиз диорганилдихлорсиланов с образованием смеси циклич. и линейных силоксанов. 2) Термокаталитич. (в присут. щелочи) деполимеризация продуктов гидролиза с отгонкой смеси циклосилоксанов $(RR'SiO)_n$ (мономер с $n = 3$ выделяют ректификацией). 3). Полимеризация в присут. к-ты, напр. H_2SO_4, при комнатной т-ре или в присут. щелочи при 97–147 °С (в этом случае требуется предварит. сушка рабочей шихты). 4) Дезактивация катализатора (отмывка к-ты, нейтрализация щелочи). 5) Удаление из каучука незаполимеризовавшихся циклосилоксанов. Товарная форма К. к. – сырые резиновые смеси.

Резиновые смеси. Обычно содержат (мас. ч. на 100 мас. ч. каучука): 20–60, как правило, усиливающего наполнителя, 0,5–10 термостабилизатора (Fe_2O_3, техн. углерод), 1–10 антиструктурирующего агента, 0,2–2,0 вулканизующего агента [в осн. бензоилпероксид, 2,4-дихлорбензоилпероксид, ди(*трет*-бутилперокси)диизопропилбензол, 2,5-ди(*трет*-бутилперокси)-2,5-диметилгексан]. Усиливающий наполнитель – высокодисперсный SiO_2, содержащий на пов-сти гидроксильные (напр., аэросил с уд. пов-стью 150–300 м²/г) или триметилсилильные (гидрофобизир. аэросил) группы. Первый структурирует резиновые смеси при хранении, поэтому в них вводят антиструктурирующие добавки, в присут. к-рых смеси можно хранить не менее 6 мес: низкомол. силоксандиолы, напр. смесь $HO—[—Si(CH_3)_2O—]_n—H$, где $n = 5–20$, дифенилсиландиол или алкоксисиланы, напр. метилфенилдиметоксисилан.

Резиновые смеси на основе К. к. изготовляют и перерабатывают на обычном оборудовании резиновых заводов (резиносмесителях, каландрах, экструдерах и т. п.). Вулканизацию, как правило, проводят в две стадии: 1) в прессе при 150–170 °С в течение 15–30 мин; 2) в термостате (печи) с принудит. циркуляцией воздуха при 200–250 °С в течение 6–24 ч.

Свойства и применение резин. Плотн. 1,1–1,6 г/см³; C_p 1,26–1,46 кДж/(кг·К); $\sigma_{раст}$ 4,0–13,0 МПа; относит. удлинение 200–600%, эластичность по отскоку 25–50%; твердость по Шору А 35–80; tgδ $4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$ (20 °С), $10^{-3} - 10^{-2}$ (200 °С); ε 2,5–3,6 (20 °С); ρ_v $8 \cdot 10^{13} - 6 \cdot 10^{15}$ Ом·см, электрич. прочность 18–24 МВ/м (20 °С). Продолжительность эксплуатации резин на основе К. к. на воздухе до снижения относит. удлинения ниже 50% (т. н. теплостойкость) при 120 °С составляет 10–20 лет, при 200 °С – до 1 года, при 250 °С – до 2000 ч, при 300 °С – до 500 ч, без доступа воздуха при 200 °С – не более 300 ч вследствие деструкции. Низкотемпературный предел эластичности резин на основе каучуков СКТ, СКТВ и СКТФТ равен – 50 °С, на основе СКТФВ и СКТЭ составляет – 80 °С. Резины из СКТ, СКТВ, СКТЭ, СКТФВ сильно набухают в техн. маслах и топливах. Резины из СКТФТ стойки в них в течение длит. времени при т-ре ⩽ 150 °С (степень набухания не более 10–15%).

Газопроницаемость резин на основе К. к. в десятки раз выше, чем у резин из др. каучуков, и уменьшается пропорционально кол-ву наполнителя. Коэф. газопроницаемости O_2, N_2 и CO_2 для резин из СКТВ при 20 °С составляют $(1–10) \cdot 10^{-17}$ м²/(с·Па).

Резины на основе К. к. применяют преим. как электроизоляц. материал, а также в авиастроении (уплотнители для дверей, иллюминаторов, грузовых люков, амортизаторы, трубопроводы горячего воздуха); бензомаслостойкие сорта – для уплотнения топливных баков, в качестве уплотнит. деталей топливо- и маслопроводов, гидросистем. Благодаря биоинертности, тромборезистентности и хорошей тканесовместимости резины на основе К. к. используют в медицине для изготовления разл. эндопротезов (суставов, мягких тканей) длит. пользования. Объем произ-ва резин из К. к. в кон. 70-х гг. составлял в США 40 тыс. т/год, в Японии 10 тыс. т/год.

Производят также низкомол. жидкие кремнийорг. каучуки – СКТН марок А, Б, В, Г, Д и Е; мол. м. $(3–15) \cdot 10^4$, η 1500–300 000 мПа·с. Получают их полимеризацией циклосилоксанов в присут. регулятора роста цепи или высокотемпературным гидролизом высокомол. К. к. в автоклаве. Отверждаются при комнатной т-ре в результате конденсации по концевым группам OH с соединениями типа $SiA_4(A-OC_2H_5$, $OCOCH_3$, $ON{=}C(CH_3)_2)$, $CH_2{=}CHSi[ON{=}C(CH_3)_2]_3$, $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ или др. (кат.-соли Sn и карбоновых к-т) или в результате присоединения отвердителя (силоксана с группами Si – H) по группам $SiCH{=}CH_2$ каучука (кат.-соед. Pt) при повыш. т-рах. Отверждение при комнатной т-ре проходит за 1–2 сут, при 120–150 °С – за неск. мин. Резиновые смеси на основе жидких К. к. можно перерабатывать высокоскоростным литьем под давлением с быстрой вулканизацией при нагревании. Стоимость полученных изделий на 20% ниже, чем изделий из твердых К. к. Применяют жидкие К. к. гл. обр. как герметики, компаунды для получения слепков, для заливок.

Первый К. к. – полидиметилсилоксан – синтезирован в 1946 У. Петнодом и Д. Уилкоком.

Лит.: Шетц М., Силиконовый каучук, пер. с чеш., Л., 1975; Долгов О. Н., Воронков М. Г., Гринблат М. П., Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе, Л., 1975; Южелевский Ю. А., Милешкевич В. П., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1981, т. 26, № 3, с. 297–302; Warrick E. L. [a. o.], «Rubber Chem. Techn.», 1979, v. 52, № 3, p. 437–525.

В. П. Милешкевич.

КРЕМНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ ЛА́КИ, р-ры кремнийорг. олигомеров (пленкообразователей) в р-рителях. В качестве пленкообразователей используют гл. обр. олигоорганосилоксаны разветвленной и циклолинейной структур с мол. м. 1000–2000 (полиметилфенилсилоксаны, реже полиметил-, полифенил- и полиэтилфенилсилоксаны), а также олигоорганосилазаны и полиэлементоорганосилоксаны – преим. полиалюмо- и полититаноорганосилоксаны (см. *Кремнийорганические полимеры*). Большинство олигоорганосилоксанов содержат концевые OH- или алкоксильные группы. Оптим. св-ва покрытий достигаются, когда в молекуле в качестве боковых заместителей присутствуют одновременно алкил (обычно CH_3) и фенил.

Для снижения т-ры и ускорения высыхания (отверждения) лака, улучшения адгезии и физ.-мех. св-в покрытий К. л. модифицируют др. пленкообразователями – алкидными, полиэфирными, эпоксидными, аминоальдегидными смолами, акрилатами, поливинилбутиралем, эфирами целлюлозы,

титан- и фосфорорг. соединениями. Модификацию проводят мех. смешением р-ров компонентов при хорошей их совместимости или предварит. сополиконденсацией обоих компонентов при нагревании. Содержание модификатора может составлять 10–90% по массе При введении его термостойкость покрытий, как правило, уменьшается (за исключением модификации акрилатами). Р-рителями в К. л. служат в осн. ароматич. углеводороды, разбавителями - также простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, хлорированные углеводороды, реже бензин, скипидар.

К. л. обычно имеют низкую вязкость, хорошо смачивают пигменты и наполнители, что позволяет использовать их (даже с содержанием сухого остатка 60–70%) для получения эмалей. Поскольку т-ры длит. эксплуатации покрытий на основе таких эмалей обычно превышают 200 °С, для их произ-ва применяют термостойкие неорг. пигменты (алюминиевую пудру, красные железооксидные, красные кадмиевые, хромовые и кобальтовые) и наполнители (слюду, асбест, реже тальк, барит). Исключение составляют водо- и атмосферостойкие эмали на основе модифицир. К. л. для строит. целей, в к-рых можно использовать и орг. пигменты. В электроизоляц. эмалях, грунтовках и шпатлевках, эмалях для атмосферо- и хнмически стойких покрытий с т-рой эксплуатации не выше 200 °С пигментами служат TiO_2, цинковые белила и т. п.

К. л. и пигментир. материалы на их основе наносят любым из известных способов, однако чаще - пневматич. распылением (см. *Лакокрасочные покрытия*). Подготовка пов-сти перед нанесением включает, как обычно, обезжиривание, удаление загрязнений, увеличение шероховатости, обработку фосфатирующими составами и др. операции, способствующие повышению адгезии. Иногда наносят адгезионные подслои, напр. метилтриацетоксисилан $CH_3Si(OCOCH_3)_3$. Из-за наличия характерных для К. л. и материалов на их основе высоких внутр. напряжений при пленкообразовании толщина покрытия должна быть не более 40–50 мкм; наносить его следует неск. последоват. слоями с промежут. сушкой (отверждением) каждого из них при 300–350 °С. В качестве отвердителей используют соли переходных металлов карбоновых к-т, эфиры ортотитановой, борной, фосфорной к-т, амины, силазаны. Однако с их введением в ряде случаев снижаются адгезия, термостойкость и устойчивость покрытий к растрескиванию. Т-ра отверждения модифицир. К. л. понижается до 150–200 °С.

Покрытия на основе К. л. характеризуются высокой термостойкостью (немодифицированные - до 400 °С, модифицированные - до 220–250 °С, наполненные - до 700 °С); хорошей свето- и атмосферостойкостью, очень высокой гидрофобностью, сохраняющейся при т-рах до 300 °С; ρ_v 10^{11} - 10^{12} Ом·м (20 °С) и 10^9–10^{10} Ом·м (200 °С); электрич. прочность 55–88 МВ/м (20 °С) и 25–55 МВ/м (200 °С). К. л. применяют гл. обр. для получения электроизоляц. покрытий, как материалы для пропитки кабелей. Эмали, грунтовки, шпатлевки на основе К. л. используют для получения термостойких, атмосферостойких и электроизоляц. покрытий.

Лит Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С., Свойства и области применения кремнийорганических продуктов, М., 1975; Молотова В. А., Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий, М., 1978

Б. Р. Лившиц

КРЕМНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ ПОЛИМЕ́РЫ (силиконы), высокомол. соед., содержащие атомы Si в мономерном звене. В зависимости от природы осн. цепи различают три типа К. п.

Гомоцепные К. п. $[-Si-]_n$ (| |)

Как и углерод, атом Si способен участвовать в образовании длинных цепных молекул. В гомологич. ряду силанов Si_nH_{2n+2} значение n не превышает 10 и полисиланы химически неустойчивы. Более длинные и стабильные цепи образуют орг. пронзводные полисиланов - полиорганосиланы $[-(R)_2Si-]_n$. Для полидиметилсилана ($R = CH_3$) определить точное значение n не удалось вследствие его нерастворимости; мол. масса полидигексилсилана ($R = C_6H_{13}$) может превышать неск. млн. ($n > 10^4$).

Полиорганосиланы получают взаимод. диорганодихлорсиланов с Na или др. щел. металлами по р-ции Вюрца. Образующиеся полимеры м. б. использованы как инициаторы радикальных р-ций, вулканизующие агенты, фото- и электронорезисторы. Полидиметилсилан находит применение в произ-ве поликарбосиланов и карбида кремния.

Гетероцепные К. п. $[-Si-Э-]_n$ (|)

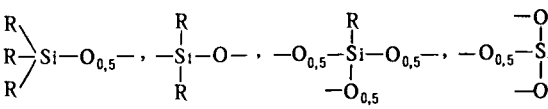
(Э = O, NH, S или двухвалентный орг. радикал). К. п., основные цепи к-рых построены из чередующихся атомов Si и O, наз. полиорганосилоксанами, напр. полидиметилсилоксан (ф-ла I; $R = R' = CH_3$), полиметил(фенил)-силоксан (I; $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$). К. п., в основных цепях к-рых чередуются атомы Si и N или Si и S, называют соотв. полиорганосилазанами, напр. полиметил(4-хлорфенил)силазан (II), и полиорганосилтианами, напр. полидиэтилсилатиан (III). Поликарбосиланы имеют основные цепи, состоящие из чередующихся атомов Si и C, напр. полидиметилсилилен метилен (IV). Известны также полисилоксаноалкилены, напр. политетраметилдисилоксаноэтилен (V).

$[-Si(RR')-O-]_n$ (I) $\quad [-Si(CH_3)(C_6H_4Cl)-NH-]_n$ (II)

$[-Si(C_2H_5)_2-S-]_n$ (III) $\quad [-Si(CH_3)_2-CH_2-]_n$ (IV)

$[-CH_2CH_2Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-]_n$ (V)

Из всех К. п. наиб. практически важны и подробно изучены полиорганосилоксаны. Их мировое произ-во (без СССР) достигло ~ 500 тыс. т/год (1981). Как и др. полимеры, полиорганосилоксаны м. б. линейными, разветвленными, трехмерными и лестничными (циклолинейными) в зависимости от типа звеньев:



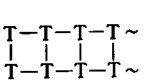
M D T Q

(M, D, T и Q - соотв. моно-, ди-, три- и тетрафункциональные звенья; индекс 0,5 у атома O показывает, что этот атом является общим для данного и соседнего атомов Si).

К. п., макромолекулы к-рых состоят в осн. из звеньев M и D, являются кремнийорг. жидкостями; строение их можно представить след. образом:

$$M(D)_xM \quad M(D)_xT(D)_yM \quad M(D)_xQ\begin{matrix}(D)_zM\\(D)_wM\end{matrix}$$

Обычно для жидкостей значение x или сумма $x + y + z + w$ не более 100. Полиорганосилоксаны общей ф-лы $M(D)_xM$, где $x > 100$, используют как кремнийорг. каучуки. Если в составе полиорганосилоксана значительна доля звеньев T и средняя функциональность системы > 2, то на ранней стадии образования он представляет собой термореактивный олигомер. При регулярном соединении звеньев T образуются лестничные полиорганосилоксаны общей ф-лы $[RSiO_{1,5}]_x$, наз. полиорганосилсесквиоксанами:



В макромолекулах полиорганосилоксанов могут содержаться также атомы др. элементов; в этом случае полимеры наз. полиэлементосилоксанами, а если элементом в цепи является металл - полиметаллоорганосилокса-

нами, напр. полналюмосилоксан и полиферросилоксан (орг. радикалы для упрощения не показаны):

$$\geqslant SiOAl\leqslant\ ,\ \geqslant SiOFe\leqslant$$

Известны полиэлементосилоксаны мн. металлов, в т. ч. и редкоземельных.

Методы синтеза полиорганосилоксанов: 1) гидролитич. поликонденсация кремнийорг. соед. (мономеров) (кат.- к-ты, щелочи):

$$\geqslant Si-X \xrightarrow[-HX]{H_2O} \geqslant Si-OH \xrightarrow[-H_2O]{Кат.} \geqslant SiOSi\leqslant$$

(X - хлор, алкокси- или ацилоксигруппы)

Из монофункцион. соед. R_3SiX образуются гексаорганодисилоксаны, из дифункцион. мономеров R_2SiX_2 линейные полимеры или циклич. олигомеры. Вероятность образования тех или иных продуктов зависит от природы и кол-ва групп R и X в исходном мономере, полярности, величины pH и фазового состояния реакц. системы.

При гидролитич. поликонденсации трифункцион. мономеров $RSiX_3$ чаще образуются трехмерные полиорганосилоксаны; в пром-сти синтез проводят только до образования термореактивных олигомеров, переходящих в трехмерное состояние (см. *Сетчатые полимеры*) при послед. переработке в изделия. В особых условиях (специфичных для каждого трифункцион. мономера) можно получить олигомеры циклолинейной структуры. При использовании мономеров с объемными группами R (напр., фенильная, изобутильная) необходимо проводить процесс при строго определенном соотношении силан:вода (1 : 1,5) в смешивающемся с водой полярном орг. р-рителе и большом разбавлении. При пром. получении полиметилсилсесквиоксана процесс осуществляют гетерофазным методом при большом избытке воды в условиях рецикла реакц. смеси.

Более сложен состав продуктов гидролитич. поликонденсации тетрафункцион. мономеров, напр. $(C_2H_5O)_4Si$.

2) Каталитич. полимеризация цнклоорганосилоксанов [в осн. 3- или 4-членных; кат.- чаще KOH, NaOH, R_4NOH ($R = CH_3$, C_4H_9, $C_6H_5CH_2$ или др.), силанолаты щелочных металлов, эфират BF_3, H_2SO_4, нек-рые к-ты Льюиса и сульфокислоты] - основной метод синтеза линейных высокомол. полиорганосилоксанов:

$$m\ \overbrace{[-(R)_2SiO-]_x} \underset{}{\overset{Кат.}{\rightleftharpoons}} [-(R)_2SiO-]_{x\cdot m}$$

С увеличеннем концентрацни катализатора мол. масса образующегося полидиорганосилоксана понижается. Скорость р-ции описывается ур-нием:

$$v = k \cdot K\,[Кат.]\,[M],$$

где k - константа скоростн, K - константа равновесия цикл - полимер, [Кат.] и [M] - концентрацин катализатора и мономера соответственно. В строго контролируемых условиях концентрация катализатора не изменяется и ур-ние можно представить в внде: $v = k_n[M]$ ($k_n = k \cdot K$). В пром-сти этим методом получают ряд кремннйорг. каучуков, пленкообразователей для лакокрасочных материалов.

3) Гетерофункциональная полнконденсация включает след. основные р-ции:

$$\geqslant Si-Cl + HO-Si\leqslant \longrightarrow \geqslant SiOSi\leqslant + HCl$$

$$\geqslant Si-OR + HO-Si\leqslant \longrightarrow \geqslant SiOSi\leqslant + ROH$$

Эти р-цнн происходят также при гндролитич. поликонденсации органохлор- и органоалкоксисиланов н могут значительно влиять на строение конечных олиго- и полнсилоксанов. Вторая р-ция протекает при вулканизации кремнийорг. каучуков с концевыми OH-группами под действием алкоксисиланов.

Однн из перспективных методов синтеза полиорганосилоксанов - метанолиз органохлорсиланов, напр.:

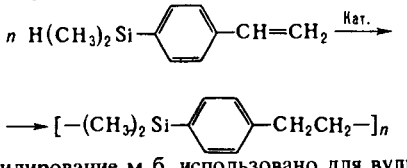
$$R_2SiCl_2 + 2CH_3OH \rightarrow [-(R)_2SiO-]_n + 2CH_3Cl + H_2O$$

Преимущество метода - образование в качестве побочного низкомол. соединения не HCl, а легко утилизируемого CH_3Cl, что делает возможным осуществление процесса практически по безотходной технологии.

4) *Гидросилилирование* используют для синтеза поликарбосиланов и поликарбосилоксанов:

$$\geqslant Si-H + CH_2=CHSi\leqslant \xrightarrow{Кат.} \geqslant SiCH_2CH_2Si\leqslant$$

(кат.- соед. Pt и Rh, чаще $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$). Реагирующие группы могут находнться в одном соед. (мономере или олигомере) или в разных. Напр., гидросилилирование *п*-диметилсилилвинилбензола приводнт к образованию полидиметилсилил-*п*-фениленэтилена:



Гидросилилирование м. б. использовано для вулканизации кремнийорг. каучуков, содержащих у атома Si винильные группы и атомы H.

Для полиорганосилоксанов характерна высокая гибкость скелета макромолекул. Так, полидиметилснлоксан - один из наиб. гибкоцепных полимеров (размер сегмента Куна 0,7-1,0 нм). С увеличением объема и полярности боковых (обрамляющих) орг. заместителей у атома Si гибкость цепи неск. уменьшается. Особенно высока жесткость у лестничных полиорганосилоксанов (размер сегмента Куна у полифенилсилсесквиоксана 30 нм). Благодаря гибкости однотяжная силоксановая цепь легко сворачивается в α-спираль с «наружной» орнентацией боковых орг. радикалов. Следствие этого - слабое межмол. взаимод. и малая энергия когезии, что определяет невысокие мех. св-ва полиорганосилоксанов н малый температурный коэф. вязкости кремнийорг. жидкостей.

Для полиорганосилоксанов характерна высокая термостойкость. Кремнийорг. каучуки и изделия на их основе можно длительно эксплуатировать при т-рах до 250 °C, а пластмассы на основе К. п. - до 400 °C (иногда - при более высоких т-рах). К. п. - хорошие диэлектрики, что обусловило их широкое использование в электро- и радиотехн. пром-сти. К. п. (в частности, полидиметилсилоксаны) как и продукты их разложения в живых организмах биологически инертны.

Применяют полиорганосилоксаны в качестве *кремнийорганических каучуков*, *кремнийорганических жидкостей*, *кремнийорганических лаков*, связующих для пластмасс, клеев.

Карбоцепные К. п. $[-CH_2-\underset{\displaystyle SiR_3}{\underset{|}{CY}}-]_n$, где Y = H, орг. радикал, атом галогена или др. Из ннх наиб. доступны поливннилтриорганосиланы, получаемые радикальной полимернзацией соответствующих мономеров:

$$nCHX=CHSiR_3 \rightarrow [-CHX-\underset{\displaystyle SiR_3}{\underset{|}{CH}}-]_n$$

Поливннилтрнметнлснлан ($R = CH_3$, $X = H$) образует эластичные пленки, обладающие высокой газо- и паропроницаемостью. Еще более высокая газопроницаемость характерна для политрнметнлснлилпропена ($R = X = CH_3$).

Лит.: Воронков М. Г., Милешкевич В. П., Южелевский Ю. А., Силоксановая связь, Новосиб., 1976; Хананашвили Л. М., Андриа

нов К. А., Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 2 изд., М 1983, с 140 311 *В. В. Киреев.*

КРЕМНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Si—C. Иногда к К. с. относят все орг. в-ва, содержащие Si, напр. эфиры кремниевых к-т.

Классификация и номенклатура. К. с. подразделяют на «мономерные», содержащие один или неск. атомов Si, к-рые рассматриваются в настоящей статье, и *кремнийорганические полимеры*. Наиб. изучены след. группы К. с.: *органогалогенсиланы* R_nSiHal_{4-n} ($n = 1-3$) и $R_nSiH_mHal_{4-n-m}$ (n и $m = 1,2$; $m + n = 2,3$); *алкоксисиланы и ароксисиланы* $Si(OR)_4$, $R'_nSi(OR)_{4-n}$; органогидросиланы R_nSiH_{4-n}; органоаминосиланы $R_nSi(NR'_2)_{4-n}$; органосиланолы $R_nSi(OH)_{4-n}$; органоацилоксисиланы $R_nSi(OCOR')_{4-n}$ ($n = 1-3$); *силатраны* и др.; соед. с неск. атомами Si – *органосилоксаны* со связями Si—O—Si, *органосилазаны* со связями Si—N—Si, органосилатианы (Si—S—Si), полиорганосиланы (Si—Si) и др. Большую группу составляют карбофункциональные К. с., из к-рых наиб. исследованы в-ва, содержащие в орг. радикале атомы галогена, амино-, гидрокси-, алкокси-, эпокси-группу и т. д.; соед., содержащие группировку SiM, SiOM или SiRM (M – атом металла или неметалла, напр. Li, Na, K, B, Al, Sn, Ti, P, Fe), и т. наз. *кремнийэлементоорганические соединения*; а также гетероциклич. К. с., содержащие один или более атомов Si в цикле, напр. силациклобутан, 10,10-дихлор-9-окса-10-сила-9,10-дигидрофенантрен («оксафен») и др.

По номенклатуре ИЮПАК, соед. с одним атомом Si рассматривают как производные силана SiH_4, указывая в назв. все связанные с атомом Si заместители, кроме атомов H, напр. $(CH_3)_2SiHCl$ – диметилхлорсилан, $CF_3CH_2CH_2SiCl_3$ – 3,3,3-трифторпропилтрихлорсилан. Часто за основу берут назв. орг. соед., добавляя назв. соответствующего кремнийсодержащего заместителя, напр. $Cl_2(CH_3)SiCH_2Si(CH_3)Cl_2$ – *бис*-(метилдихлорсилил)метан.

Физические свойства. Замещение атома водорода у атома Si на др. атомы, орг. и неорг. группы увеличивает т-ры кипения К. с., изменяет в широком диапазоне и др. их св-ва (см. табл.). Для К. с. характерно понижение т-р плавления и кипения при переходе от производных дисилана к соответствующим производным дисилоксана, несмотря на увеличение мол. м., что является следствием низкого межмол. взаимод. последних. Большинство К. с. раств. в орг. р-рителях. Нек-рые К. с., содержащие гидрофильные группы (напр., $[HO(CH_3)_2Si]_2O$, $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$ и др.), раств. в воде. Органосиланы, органосилоксаны – диэлектрики с высоким уд. объемным сопротивлением $1 \cdot 10^{14}$–$1 \cdot 10^{16}$ Ом·см, электрич. прочностью 20–200 кВ/мм и tgδ 0,01–0,001.

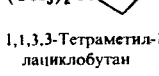
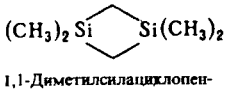
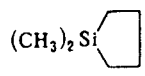
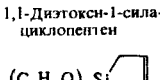
В ИК спектрах К. с. полосы поглощения, обусловленные кремнийсодержащими фрагментами, примерно в пять раз более интенсивны, чем полосы соответствующих углеродных аналогов. ИК спектры характеризуются след. полосами поглощения (в $см^{-1}$): 2250–2150 (SiH), 1250 (Si—CH_3), 1630, 1125 (Si—C_6H_5), 3700–3650, 3400–3200 (Si—OH своб.), 1100–1000 (Si—O—Si), 800–670 (Si—Cl).

В отличие от соед. углерода, для спектров ЯМР К. с. характерна нелинейная зависимость величины хим. сдвига от числа однородных заместителей, связанных с центр. атомом Si.

Масс-спектры К. с. характеризуются наличием пиков молекулярных (квазимолекулярных) ионов и малым числом осколочных ионов. Важную роль играют разнообразные перегруппировочные процессы, напр. внутримол. диспропорционирование..

Химические свойства. Специфика хим. св-в К. с. в сравнении с соед. углерода обусловлена низкой электроотрицательностью атома Si и его способностью образовывать доиорно-акцепторные связи с использованием одной или двух *d*-орбиталей. Координац. число атома Si может достигать 6. Атом Si имеет большую величину атомного радиуса (0,133 нм) в сравнении с атомным радиусом C (0,077 нм); для него не характерно образование двойных и тройных связей.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИЛАНА И НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}
Силан SiH_4	–184,7	–111,9	0,68 *	
Метилсилан CH_3SiH_3	–156,8	–57,5	0,6277 *	
Этилсилан $C_2H_5SiH_3$	–179,7	–14	0,6396 *	–
Тетраметилсилан $(CH_3)_4Si$	–99,04 (α-форма) –102,12 (β-форма)	26,64	0,6411	1,359
Триметилвинилсилан $(CH_3)_3SiCH=CH_2$		54,4/745,4	0,6903	1,3910
Фенилсилан $C_6H_5SiH_3$		120	0,8681	1,5120
Триэтилсилан $(C_2H_5)_3SiH$	–156,9	107,7	0,7309	1,4117
Тетрафенилсилан $(C_6H_5)_4Si$	236,9	530	1,078	
Триметилхлорсилан $(CH_3)_3SiCl$	–40	57,7	0,8580	1,3885
Диметилсиландиол $(CH_3)_2Si(OH)_2$	99 100 (с разл.)		1,099 **	
Триметилсиланол $(CH_3)_3SiOH$		98,6	0,8112	1,3880
Диэтилсиландиол $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$	96	175–180/3	1,134	1,4471
Триэтилсиланол $(C_2H_5)_3SiOH$		154	0,8647	1,4329
Дифенилсиландиол $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$	148 154			
Трифенилсиланол $(C_6H_5)_3SiOH$	153 154			
Триметил(диэтиламино)силан $(CH_3)_3SiN(C_2H_5)_2$		126,8 127,1	0,7627	1,4109
Триэтоксисилан $(C_2H_5O)_3SiH$	–170	132	0,8753	1,3767
Метилтриэтоксисилан $(C_2H_5O)_3SiCH_3$	жидкость	144	0,8948	1,3832
(3-Аминопропил)триэтоксисилан $(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$		122–123/3	0,9506	1,4225
(Диэтиламиометил)триэтоксисилан $(C_2H_5O)_3SiCH_2N(C_2H_5)_2$		70 75/0,5	0,900 0,918	1,4155 1,4180
Метилтриацетоксисилан $(CH_3COO)_3SiCH_3$	40,5	110 112/17	1,1750	1,4083
Тетраацетоксисилан $(CH_3COO)_4Si$	110	148/5–6		
Тетраметилдисилоксан $(CH_3)_2HSiOSiH(CH_3)_2$	жидкость	70,5 71/731	0,7572	1,3700
1,1,3,3-Тетраметилдисилоксан-1,3-диол $HO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OH$	63,8 64			
Гексаметилдисилоксан $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	–67	98,5	0,7636	1,3774
Гексаметилдисилазан $(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	жидкость	126	0,7742	1,4080
Гексаметилдисилан $(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$	14,0 14,4	113	0,7293	1,4214
1,1-Диметилсилациклобутан 		81/730	0,7746	1,4270
1,1,3,3-Тетраметил-1,3-дисилациклобутан 		117 119		1,4380 ***
1,1-Диметилсилациклопентан 		107	0,7938	1,43487
1,1-Диэтокси-1-сила-3-циклопентен 		167–168	0,9508	1,4370

* При т. кип. ** При 25 °C. *** При 27 °C

Большинство хим. превращ. К. с. основано на хим. инертности связей Si—C и высокой реакц. способности связей Si—Hal, Si—O, Si—N, Si—H, Si—O—H, Si—Si и т. п. и функц. групп в орг. заместителях у атома Si(R_3SiCH_2Cl, $R_3SiCH{=}CH_2$ и пр.). Прочность связи Si—C в значит. степени зависит от природы орг. заместителя и составляет (в кДж/моль): Si—C_6H_5 310, Si—CH_3 314, Si—C_2H_5 260, Si—C_3H_7 239, Si—C_4H_9 218. Электроноакцепторные заместители у атома C, связанного с атомом Si, повышают устойчивость связи Si—C по отношению к электроф. реагентам и облегчают атаку нуклеоф. реагентами. Для К. с. характерно гетеролитич. расщепление связей Si с электроотрицат. заместителями, а в случае связей Si—H, Si—Si – как гетеролитич., так и гомолитич. расщепление.

Первичными продуктами гидролиза К. с., содержащих у атома Si реакционноспособный заместитель, являются силанолы:

$$R_3SiX + H_2O \rightarrow R_3SiOH + HX$$
$$X = Cl,\ OR',\ OCOR',\ NR'_2,\ SR' \text{ и т. д.}$$

Скорость гидролиза определяется природой заместителей у атома Si, pH среды, присутствием катализаторов К. с., у к-рых X = Cl, OCH_3, $OCOCH_3$, NR_2, SR гидролизуются уже влагой воздуха; в щелочной среде образуются силаноляты, напр.:

$$R_3SiX + 2NaOH \rightarrow R_3SiONa + H_2O$$

Во мн. технол. процессах силанолы – промежут. продукты, к-рые далее конденсируются с образованием силоксанов, напр.:

$$(CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow[-HCl]{H_2O} [(CH_3)_2SiClOH,\ (CH_3)_2Si(OH)_2] \rightarrow$$
$$\xrightarrow[-HCl,\ -H_2O]{} [(CH_3)_2SiO]_m + HO[(CH_3)_2SiO]_nH$$
$$(m \geqslant 3,\ n \geqslant 2)$$

В связи с этим гидролиз К. с. часто наз. процессом «гидролитич. поликонденсации». К. с. со связями Si—H, Si—Si гидролизуются в щелочной среде до силоксанов с количеств. выделением водорода, напр.:

$$2R_3SiH + H_2O \xrightarrow{OH} (R_3Si)_2O + 2H_2$$

Объемные заместители у атома Si повышают гидролитич. стабильность К. с.

Легко гидролизующиеся К. с. вступают в протолитич. р-ции со спиртами, к-тами или аминами, напр.:

$$R_3SiX + AlkOH \rightarrow R_3SiOAlk + HX$$
$$X = Cl,\ OR',\ OCOR',\ NR'_2,\ SR' \text{ и др.}$$

К протолитич. р-циям относятся также аммонолиз и аминолиз органогалогенсиланов:

$$R_3SiCl + 2R'_2NH \rightarrow R_3SiNR'_2 + R'_2NH \cdot HCl$$

К. с. со связями Si—H или Si—Si легко реагируют с галогенами, напр.:

$$R_3SiH + X_2 \rightarrow R_3SiX + HX$$
$$X = Cl,\ Br,\ I$$
$$R_3SiSiR_3 + Br_2 \rightarrow 2R_3SiBr$$

Способность активного атома водорода или металла в орг. соед. замещаться на триалкилсилильную группу используют для т. наз. силильной защиты, или *силилирования* (силилированием наз. также введение замещенной силильной группы в хим. соед.).

Для этой цели соед. обрабатывают $(CH_3)_3SiX$ [X = Cl, $N(C_2H_5)_2$, $NHSi(CH_3)_3$ и др.] или $(C_2H_5)_3SiH$ в присут. катализаторов ($PdCl_2$, $NiCl_2$, основания и т. д.) При протолизе полученных триалкилсилильных производных водой, спиртом, водными р-рами к-т и оснований атом водорода регенерируется, напр.:

$$H_2N(CH_2)_nCOOH + 2ClSi(CH_3)_3 \xrightarrow[-2HCl]{} (CH_3)_3SiNH(CH_2)_nCOOSi(CH_3)_3$$
(+H_2O, −$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$)

Временная замена подвижного атома H на триалкилсилильную группу позволяет выделять, очищать и идентифицировать малолетучие и термически нестабильные орг. соед.

К. с. способны к межмол. обмену заместителями в присут. катализаторов, напр. $AlCl_3$ (р-ция диспропорционирования).

$$CH_3SiCl_3 + (C_6H_5)_2SiCl_2 \rightleftarrows CH_3(C_6H_5)SiCl_2 + C_6H_5SiCl_3$$

Переэтерификация алкоксисиланов протекает в присут. к-т и оснований; при действии гидридов металлов хлор- и алкоксисиланы восстанавливаются, напр.:

$$(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2 + 2C_6H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2 + 2C_2H_5OH$$
$$4(CH_3)_3SiCl + LiAlH_4 \rightarrow 4(CH_3)_3SiH + LiCl + AlCl_3$$

К. с. вступают в р-ции конденсации. Конденсация триорганосиланолов и диорганосиландиолов с выделением воды особенно легко протекает в присут. к-т и оснований: $2(CH_3)_3SiOH \rightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + H_2O$. При увеличении числа гидроксильных групп у атома Si склонность к этой р-ции повышается. Алкоксисиланы конденсируются при т-ре выше 200 °C, образуя наряду с силоксанами простые эфиры (в случае метокси- и этоксисиланов) или непредельные соед. при трех и более атомах углерода в алкильной группе, напр.

$$2R_3SiOCH_3 \rightarrow R_3SiOSiR_3 + CH_3OCH_3$$

Для К. с. характерна также гетерофункцион. конденсация, напр. силанолов с хлорсиланами и силазанами:

$$(C_6H_5)_2Si(OH)_2 + 2(CH_3)_3SiCl \xrightarrow{\omega\ C}$$
$$\rightarrow (C_6H_5)_2Si[OSi(CH_3)_3]_2 + 2HCl$$
$$2(C_2H_5)_3SiOH + (CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2(C_2H_5)_3SiOSi(CH_3)_3 + NH_3$$

Алкоксисиланы конденсируются с силанолами при 20 °C в присут. катализаторов (оловоорг. соед., амины и др.), аминоорганоэтоксисиланы без катализатора. Органоизопропилиденаминоксисиланы $R_nSi[ON{=}C(CH_3)_2]_{4-n}$ и органоаминосиланы $R_nSi(NR'R'')_{4-n}$ обладают повыш. реакц. способностью при конденсации с силанолами.

Конденсация силанолов с ацетокси-, алкоксисиланами и др. в присут. влаги воздуха положена в основу методов «холодной вулканизации» кремнийорг. композиц. материалов.

Алкоксисиланы вступают в гетерофункцион. конденсацию с галоген- или ацетилоксисиланами в присут. электроф. катализаторов (HCl, H_2SO_4, $FeCl_3$ и др.), напр.:

$$R_3SiOR' + XSiR_3 \rightarrow R_3SiOR_3 + R'X$$
$$R' = CH_3,\ C_2H_5;\ X = Cl,\ CH_3COO$$

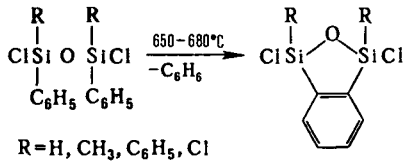
Силанолы, силаноляты, алкокси- и ацилоксисиланы конденсируются также с хлоридами, алкоксидами, ацетатами металлов и неметаллов (B, Al, Ti, Sn, P и др.), напр.:

$$3(C_2H_5)_3SiOH + B(OCH_3)_3 \rightarrow [(C_2H_5)_3SiO]_3B + 3CH_3OH$$
$$4(CH_3)_3SiONa + TiCl_4 \rightarrow [(CH_3)_3SiO]_4Ti + 4NaCl$$

В описанных р-циях часто происходит обмен функц. групп с образованием побочных продуктов, напр.:

$$3R_3SiOR' + (CH_3COO)_3Al \rightarrow 3R_3SiOCOCH_3 + Al(OR')_3$$

При термич. конденсации органохлорсиланов в газовой фазе или конденсации хлорсиланов с орг. соед. образуются кремнийорг. гетероциклы, напр.:



R=H, CH_3, C_6H_5, Cl

К р-циям конденсации можно отнести *гидросилилирование* – присоединение гидросиланов к непредельным соед., к-рое широко используется при синтезе К.с., а также при отверждении (вулканизации) кремнийорг. композиций («р-ция полиприсоединения»), напр.:

$$(C_2H_5O)_3SiH + CH_2{=}CHCH_2NH_2 \xrightarrow{H_2PtCl_6} (C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3NH_2$$

Группировки Si—O—Si в К.с. легко расщепляются протонными к-тами или к-тами Льюиса (H_2SO_4, HF, $AlCl_3$, $TiCl_4$, BF_3, $SiCl_4$), а также спиртами, алкоксисиланами, ангидридами и галогенангидридами к-т и т.д. В ряде случаев эти р-ции протекают каталитически, напр.:

$$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + H_2SO_4 \rightarrow [(CH_3)_3SiO]_2SO_2 + H_2O$$

$$(C_2H_5)_3SiOSi(C_2H_5)_3 + AlI_3 \rightarrow 2(C_2H_5)_3SiI + AlOI$$

$$[(CH_3)_2SiO]_3 + 6C_4H_9OH \rightarrow 3(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2 + 3H_2O$$

К.с., содержащие в алкильном радикале в β-положении к атому Si электроотрицат. заместитель, подвергаются т. наз. β-распаду, напр.:

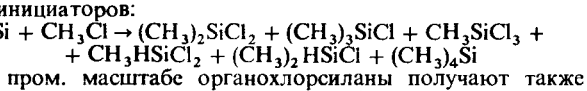
$$R_3SiCH_2CH_2Cl \rightarrow R_3SiCl + CH_2{=}CH_2$$

Биологическая активность. Разработано четыре типа биологически активных К.с.: 1) структурно-специфич. К.с., не имеющие орг. аналогов (силатраны, нек-рые комплексы метилсиликоната Na с гидроксикарбоновыми к-тами, 2,6-*цис*-дифенилгексаметилтетрациклосилоксан; последний применяется в медицине при лечении ряда заболеваний). Нек-рые силатраны стимулируют рост растений, дрожжевых грибов, насекомых, птиц, регенерацию соединит. ткани, шерсти, волос. 2) Кремнийорг. аналоги лек. ср-в, в к-рых один или более атомов С заменены на Si. Синтезированы К.с., проявляющие гипотензивное, спазмолитич., антигистаминное, курареподобное и др. виды физиол. действия. Биологически активные К.с. этого типа обычно менее токсичны, чем их углеродные аналоги, и быстрее разрушаются в организме. 3) Биологически активные орг. соед., модифицированные введением в их молекулу кремнийсодержащих групп. Такая модификация повышает активность и пролонгирует действие антибиотиков, стероидных гормонов и др. лек. ср-в, а также инсекторепеллентов; подавляет горький вкус ряда лечебных препаратов, уменьшает побочные р-ции простагландинов и фосфорорг. инсектицидов. 4) К.с., являющиеся донорами необходимого для организма Si (эфиры ортокремниевой к-ты, алкоксисилатраны).

Методы получения. Большинство К.с. синтезируют из хлорсиланов и органохлорсиланов, получаемых, в свою очередь, из элементного Si. Для произ-ва метил-, этил- и фенилхлорсиланов в пром-сти используют т. наз. прямой синтез – р-цию Si с CH_3Cl, C_2H_5Cl или C_6H_5Cl в присут. Cu и др. инициаторов:

$$Si + CH_3Cl \rightarrow (CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiCl + CH_3SiCl_3 + CH_3HSiCl_2 + (CH_3)_2HSiCl + (CH_3)_4Si$$

В пром. масштабе органохлорсиланы получают также термич. газофазной конденсацией $SiHCl_3$, CH_3SiHCl_2 и др. с C_6H_5Cl или $CH_2{=}CHCl$; термокаталитич. силилированием ароматич. соед. под давлением или термич. р-цией непредельных соед. с Si_2Cl_6, напр.:



Пром. получение К.с., содержащих группировки SiOR, $SiOCOCH_3$, SiOH, SiOSi и пр., основано, в первую очередь, на соответствующих р-циях соед., содержащих связи Si—Cl, напр.:

$$R_3SiCl + CH_3COOH \rightarrow R_3SiOCOCH_3 + HCl$$

Многие К.с. получают методами металлоорг. синтеза, используя орг. производные Mg, Li, Al, реже Na, Zn, Hg. В пром-сти магнийорг. синтез осуществляют в две стадии (получение реактива Гриньяра в среде орг. р-рителя и далее синтез К.с.) или одностадийно. В качестве кремнийсодержащего сырья используют $SiCl_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, органохлор-, органоалкоксисиланы, напр.:

$$nRCl + nMg + Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow R_nSi(OC_2H_5)_{4-n} + nClMgOC_2H_5$$

Определение. Для идентификации К.с. определяют содержащийся в них Si методом эмиссионной или атомно-абсорбц. спектроскопии, а также минерализацией до SiO_2. Для количеств. определения содержания Si в К.с. используют метод «мокрого» (смесь H_2SO_4 с HNO_3) или «сухого» сожжения (окисление Na_2O_2 под давлением). Кремний в образовавшемся SiO_2 или кремниевой к-те определяют методами неорг. анализа.

Для идентификации функц. групп у атома Si используют качеств. р-ции. Группу SiOH определяют по обесцвечиванию реактива Фишера или по образованию осадка кремнезема при взаимод. с $SiCl_4$; SiCl – по образованию осадка AgCl при взаимод. с р-ром $AgNO_3$; SiOR – по образованию оранжевой окраски с азотнокислым р-ром церийаммонийнитрата после обработки исследуемого К.с. щелочью; $SiNH_2$, SiNHSi, $SiNR_2$ – по выделению NH_3 или соответствующего амина после обработки К.с. соляной к-той, а затем KOH; SiH – по изменению окраски р-ров Cu(II) от голубой к желтой или по выделению H_2 при р-ции со спиртовой щелочью. Последняя р-ция также используется для идентификации связи Si—Si.

Элементный анализ К.с. основан на их окислении при 1200–1300 °С (на новейших приборах – при 1860 °С) с использованием Cr_2O_3.

Применение. Осн. применение мономерных К.с. – синтез кремнийорг. полимеров. Моно- и дифункциональные К.с. используют в произ-ве *кремнийорганических жидкостей*; дифункциональные – при получении *кремнийорганических каучуков*; ди-, три-, тетра- и полифункциональные – в произ-ве смол и лаков. К.с. применяют также в качестве гидрофобизаторов, антиадгезивов, аппретов для стекловолокна, текстильных и строительных материалов, наполнителей пластмасс, для модифицирования пов-стей сорбентов и др. материалов; получения покрытий для микроэлектронных устройств, спец. керамики; в качестве исходного сырья в синтезе катализаторов полимеризации олефинов, пестицидов, лек. ср-в и т.д., как сшивающие и модифицирующие агенты для разл. полимеров, в качестве теплоносителей (до 400 °С); тетраметилсилан – эталонное в-во в спектроскопии ЯМР.

Токсич. действие К.с. изменяется в широких пределах ($ЛД_{50}$ от 0,1 до 5000 мг/кг и выше). Так, ПДК триэтоксисилана 1 мг/м³, тетраэтоксисилана 20 мг/м³, а фенилтриэтоксисилан не дает острых отравлений. Наличие аминогрупп в орг. заместителях К.с. усиливает общую токсичность и раздражающее действие, напр. $ЛД_{50}$ (мыши, перорально) для диэтиламинометил- и (3-аминопропил)триэтоксисилана 7500 и 250 мг/кг соответственно. Для последнего ПДК 2,5 мг/м³. Особо высокой токсичностью обладают 1-арилсилатраны ($ЛД_{50}$ 0,1–1 мг/кг).

Мировое произ-во К.с. (без тетраэтоксисилана и этилсиликатов) в 1983 составило 300 тыс. т и, по прогнозу, к 2000 превысит 800 тыс. т.

Лит.: Синтез кремнийорганических мономеров, М., 1961; Андрианов К.А., Методы элементоорганической химии. Кремний, М., 1968; Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С., Свойства и области применения кремнийорганических продуктов, М., 1975; Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я., Кремний и жизнь, 2 изд., Рига, 1978; Хананашвили Л.М., Андрианов К.А., Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 2 изд., М., 1983, с. 11–139, 376–400; Voorhoeve R.J.H., Organohalosilanes. Precursors to silicones, Amst. N.Y. L., 1967; Bažant V., Chvalovský V., Rathouský J.,

Organosilicon compounds, v I 10 Prague 1965-1983 Noll W Chemie und Technologie der Silicone, 2 Aufl Weinheim 1968

Е А Чернышев А С Шапатин

КРЕМНИЙЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, кремнийорг соед, содержащие в молекуле связи Si—M или Si—Y—M, где M – металл, B, P, As, Se, Te, Y группа, содержащая атомы C, N, O, S Примеры К с трифенилсилиллитий $(C_6H_5)_3SiLi$, *трис*-(триэтилсилил)фосфит $[(C_2H_5)_3SiO]_3P$, трифенилсилантиолят натрия $(C_6H_5)_3SiSNa$, 4-триметилсилоксибутилмагнийхлорид $(CH_3)_3SiO(CH_2)_4MgCl$

Физ и хим св-ва К с, содержащих связь Si—M, определяются гл обр природой конкретного элемента и характером его связи с Si Для идентификации и анализа К с широко используют характерные спектральные полосы связей Si—M Большинство К с весьма реакционноспособны, легко расщепляются электроф и нуклеоф реагентами, неустойчивы и склонны к диспропорционированию

Чувствительны к влаге воздуха и быстро гидролизуются водой в мягких условиях, нек-рые на воздухе самовоспламеняются

Для получения таких соед используют р-ции расщепления связей Si—H, Si—C, Si—M (M'—Ge, Sn и др), Si—Cl, Si—Si щел металлами и металлоорг соед, напр

$$(C_6H_5)_3SiH + K \rightarrow (C_6H_5)_3SiK$$

$$(C_2H_5)_3SiGe(C_6H_5)_3 + 2Li \rightarrow (C_2H_5)_3SiLi + LiGe(C_6H_5)_3$$

$$(C_6H_5)_3SiSi(C_6H_5)_3 + Ba \rightarrow [(C_6H_5)_3Si]_2Ba$$

К с, содержащие связь Si—Y—M, получают обычными методами синтеза элементоорг соед, напр р-цией реакционноспособных кремнийорг соед с металлами и металлоорг соед, гидросилилированием, присоединением элементоорг соед, содержащих связь B—H, Ge—H, Sn—H и др к ненасыщ кремнийорг соединениям Соед со связями Si—N—M и Si—S—M (M – металл) получают замещением атома H в группах NH_2, NH и SH, связанных с атомом Si

К с используют для получения материалов и покрытий с повыш термич и хим стойкостью, в качестве катализаторов, присадок к смазочным маслам и топливам, как вспомогат реагенты и синтоны при синтезе кремнийорг соед, полимеров и биологически активных в-в См также *Органосилоксаны*

Лит Борисов С Н Воронков М Г Лукевиц Э Я Кремнеэлементоорганические соединения Производные неорганогенов Л 1966 их же Кремнеорганические производные фосфора и серы Л 1968 Воронков М Г Малетина Е А Роман В К Гетеросилоксаны Новосиб 1984 их же Кремнекислородные соединения неметаллов Новосиб 1988 *М Г Воронков*

КРЕМНИЯ ДИОКСИД (кремнезем) SiO_2, бесцв кристаллич, аморфное или стеклообразное в-во

Структура К д существует в неск полиморфных модификациях (см табл) Т-ры перехода при нормальном давлении α-кварц ⇄ β-кварц 575 °C (ΔH^0 перехода 0 41 кДж/моль), β-кварц ⇄ β-кристобалит 927 °C (2,26 кДж/моль), β-кварц ⇄ ⇄ γ-тридимит 867 °C (0,50 кДж/моль), α тридимит ⇄ ⇄ β-тридимит 115 °C (0,27 кДж/моль), β-тридимит ⇆ ⇆ γ-тридимит 160 °C (0,15 кДж/моль), γ-тридимит ⇄ β кристобалит 1470 °C (0,21 кДж/моль), α кристобалит ⇄ β-кристобалит 270 °C Т пл β-кварца 1610 С ($\Delta H^0_{пл}$ 8,53 кДж/моль), γ-тридимита 1680 °C, β кристобалита 1723 °C ($\Delta H^0_{пл}$ 9,6 кДж/моль) Полиморфные превращ кварца, тридимита и кристобалита сопровождаются изменением объема Кристаллич формы К д построены из тетраэдров SiO_4, α и β-формы отличаются небольшим смещением и поворотом тетраэдров Для низкотемпературных тридимитов приводятся данные и для др кристаллич модификаций, однако все они в качестве осн структурной единицы содержат β-тридимит, но различно искаженный Напр, описаны триклинный и моноклинный тридимиты В природе встречается также кубич модификация SiO_2 меланфлогит (a = 1,3402 нм, z = 48, пространств группа $Pm3n$) При высоких давлениях образуются китит (80–130 МПа, 400–500 °C), коэсит (1,5–4 ГПа, 300–1700 С), стишовит (16–18 ГПа, 1200–1400 °C) Стишовит – единственная модификация К д, построенная из октаэдров SiO_6 Устойчивость тридимита, вероятно, определяется примесями Na и Al Неустойчивая форма К д ромбо-дипирамидальный «волокнистый кремнезем»

Кроме кристаллических для К д характерны и др формы существования Скрытокристаллич формы (халцедоны) по структуре аналогичны кварцу При экстрагировании к-той катионов из нек-рых силикатов получают гидратир кристаллич кремнеземы Они наследуют текстуру исходных минералов, образуя волокнистые, чешуйчатые (лепидоидальные) и листоподобные слоистые структуры Известны аморфные анизотропные и изотропные (опал) образования, тонкодисперсный прир кремнезем (трепел, синтетич коллоидный кремнезем и кремнеземные порошки) Гидратир аморфный кремнезем, осаждаемый из р-ров силиката Na и др, полимеризован до сферич частиц диаметром менее 100 нм, обычно 2–3 нм Получен аморфный кремнезем в форме листочков, ленточек и волокон (см *Силикагель*) При высоких т-рах из газовой фазы выделяются тонкодисперсные порошки пирогенного безводного кремнезема аэросил и др О стеклообразном кремнеземе см *Стекло кварцевое*

Свойства Давление пара К д 13,3–133 Па вблизи т-ры плавления К д – диэлектрик, ρ 10^{12} Ом м (20 °C) 9×10^{-1} Ом м (1600 °C) Монокристаллы α кварца обладают хиральной структурой, что обусловливает их оптич активность и пьезоэлектрич св ва Кварц прозрачен для УФ и частично ИК лучей

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ КРЕМНЕЗЕМА

Модификация	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм			Число формульных единиц в ячейке	Пространств группа	Плотн г/см³	N_g*	N_p*	$\Delta H^0_{обр}$ кДж/моль	C^0_p Дж/(моль К)	S^0_{298} кДж/(моль К)
		a	*b*	*c*								
α Кварц	Тригон	0 491		0 540	3	$P3_121$ $P3_221$**	2 655	1 553	1 544	−910 7	44 60	41 5
β Кварц	Гексагон	0 500	–	0 547	3	$P6_22$ $P6_42$**	2 53	1 54	1 53			
α Тридимит	Ромбич	0 988	1 71	1 63	64	*Fmm*	2 30	1 473	1 469	−905 2		
β Тридимит	Гексагон	0 503	—	0 822	4	$P6_3/mmc$	2 26	1 473	1 469			
α Кристобалит	Тетрагон	0 497		0 693	4	$P4_12_1$	2 33			−908 0	44 56	42 6
β Кристобалит	Кубич	0 713	—	–	8	*Fd3m*	2 23	1 487	1 484	−905 4	44 60	43 5
Китит	Тетрагон	0 764	—	0 861	12	$P4_12_1$	2 50	1 522	1 513	–		
Коэсит	Моноклинная***	0 717	1 238	0 717	16	$C2/c$	3 01	1 604	1 599	−905 9	45 39	40 4
Стишовит	Тетрагон	0 4179	–	0 2665	2	$P4/mnm$	4 35	1 826	1 799	−861 5	42 97	27 8
Волокнистый кремнезем	Ромбич	0 472	0 836	0 516	4	*Ibam*	1 97					
Стеклообразный SiO_2							2 21			−901 4	43 99	47 86

* Показатели преломления N_g большии N_p меньшии ** У α и β кварца по две пространств группы т к для обеих форм возможны левыи и правый оптич изомеры *** β 120 °C

Р-римость α-кварца в воде 10^{-3}% по массе (25 °С), аморфных форм кремнезема 0,007-0,015% (о водных р-рах SiO_2 см. *Кремниевые кислоты*). Р-римость К. д. в кислых и щелочных средах определяется природой р-рителя. К. д. не раств. в большинстве орг. р-рителей. Реагирует с фтористоводородной к-той, образуя *кремнефтористоводородную кислоту*. При 250–400 °С взаимод. с газообразным HF, F_2 (давая SiF_4), при 200–250 °С – с NH_4HF_2. В смеси с углем реагирует с Cl_2 при нагр., образуя $SiCl_4$. Аморфный кремнезем медленно раств. в водных р-рах щелочей, Na_2CO_3 (давая силикаты) и NH_4F (образуя фторосиликаты), скорость растворения увеличивается при повышении давления и т-ры. При нагр. смесей порошкообразного К. д. с разл. оксидами образуются силикаты, при сплавлении с Na_2CO_3 и Na_2SO_4 – водорастворимый *натрия силикат* (см. также *Стекло растворимое*).

Распространение в природе. Содержание своб. К. д. в земной коре 12%; он входит также в состав горных пород в виде разл. силикатов или в виде смесей с др. минералами (граниты). Кварц – один из наиб. распространенных минералов, намного реже встречаются тридимит, кристобалит, лешательит (прир. кварцевое стекло), халцедоны, опалы. Мелкие, различно ориентированные кристаллы кварца образуют «жильный» кварц. Прн разрушении горных пород возникают кварцевые пески, уплотнение к-рых приводнт к образованию песчаников и кварцитов.

Наиб. чистый кварц – горный хрусталь, кристаллы к-рого могут достигать неск. метров и весить десятки тонн. Монокристаллы кварца прозрачны, бесцветны (горный хрусталь) или окрашены примесями в фиолетовый (аметист), черный (марион), желтый (цитрин), дымчатый (раухтопаз) цвета. Разновидности скрытокристаллич. формы кварца: розово-красный сердолик, синеватый сапфирин, яблочно-зеленый хризопраз, полосчатые агаты и ониксы, тонко-окрашенная яшма, кремни и роговики. Уникален аморфный «благородный» опал, состоящий из однородных коллоидных частиц диаметром 0,1–0,3 мкм, плотно упакованных в упорядоченные агломераты; содержание воды в нем менее 1% по массе (для большинства рядовых опалов 4-9%). Прир. месторождения кремнезема образуют также трепел, диатомит и др.

Из кремнезема построены панцири диатомовых водорослей, скелеты нек-рых губок; он упрочняет стебли растений – хвощей, бамбука, тростника, содержится в соломе. К. д. ответствен за окремнение форм живых организмов растений. В крови и плазме человека концентрация кремнезема составляет 0,001% по массе.

Получение. Синтетич. К. д. получают: действием к-т (H_2SO_4, HCl, CO_2) на силикат Na, реже – на др. р-римые силикаты (осн. способ произ-ва в капиталистич. странах); из коллоидного кремнезема коагуляцией под действием ионов Na^+, NH_4^+, F^- или замораживанием; гидролизом $SiCl_4$, SiF_4, $(NH_4)_2SiF_6$, $(C_2H_5O)_4Si$ в водных, водно-аммиачных р-рах (иногда с добавлением этанола или орг. оснований) и в газовой фазе. Аморфный К. д. получают также из трепела и диатомита, прокаливанием рисовой шелухи, размалыванием плавленого кварцевого песка. Безводные порошки К. д. с высокой уд. пов-стью получают хим. осаждением из газовой фазы путем сжигания паров $SiCl_4$ в смеси H_2 и O_2 (аэросилы, в США – кабосил), окисления и гидролиза паров сложных эфиров Si (пирогенный кремнезем), а также SiF_4 (флуосил). Первично конденсируемые частицы К. д. диаметром 1 им плотно упакованы во вторичных конгломератах, объединенных в рыхлую структуру с уд. пов-стью 200–400 м²/г. Моноκристаллы α-кварца выращивают из щелочных р-ров К. д. в автоклавах высокого давления (35–120 МПа) при 300–420 °С (см. *Гидротермальные процессы*). В произ-ве используемых в технике материалов на основе К. д. применяют след. процессы:

хим. осаждение из газовой фазы при высокотемпературном сжигании $SiCl_4$, предварительно очищенного ректификацией. Частицы К. д., образующиеся в кислородно-водородном пламени или плазме, осаждаются давая массивные кварцевые стекла или слои заготовок волокоиных световодов;

окисление пов-сти монокристаллич. Si с образованием гетероструктур (в произ-ве интегральных схем);

спекание мелкодисперсного К. д. в кварцевую керамику (см. также *Керамика*);

золь-гель процесс, включающий гидролиз орг. соед. Si, медленную дегидратацию образовавшегося геля и умеренное нагревание. Используется для получения кварцевых и высококремнеземистых стекол;

получение особо чистого К. д. и пористых стекол (типа «викор») путем термич. обработки ликвирующего боросиликатного стекла, выщелачивания к-той и отмывки кремнеземистого каркаса.

Прир. кремнезем используют в произ-ве силикатных стекол, изделий из фарфора и фаянса, абразивов, бетона, силикатного кирпича, диниса, керамики. Синтетич. К. д. («белая сажа») – наполнитель в произ-ве резин (до 70% пронзводимого К. д.). Преим. используют осажденные гидратир. кремнеземы (содержащие 85–95% SiO_2) с уд. пов-стью 60–300 м²/г, в меньшей степени – безводные кремнеземы типа аэросила. Аэросил – также адсорбент в хроматографии, загуститель смазочных материалов, клеев, красок. Монокристаллы кварца применяют в радиотехнике (пьезоэлектрич. стабилизаторы частоты, фильтры, резонаторы и др.), в акустооптике и акустоэлектронике (см. *Акустические материалы*), в оптич. приборостроении (призмы для спектрографов, монохроматоров, линзы для УФ оптики и др.), в ювелирном деле (прозрачные, красиво окрашенные разновидности – полудрагоценные камни). Силикагели с эффективным диаметром пор 2–15 нм используют как пром. сорбенты и носители катализаторов. Синтетич. К. д. и горный хрусталь являются сырьем для произ-ва монокристаллов кварца, кварцевого стекла, керамики и кварцевых волокон. Кварцевое стекло и керамика – конструкц. материал в авиац. пром-сти (напр., для обтекателей окон и иллюминаторов летательных аппаратов), в оптике (для входных окон оптич. приборов УФ и ИК диапазонов), в электронике (линии задержки) и др. Кварцевая ткань – теплозащитный материал. Кварцевые волокна используют для создания волоконно-оптич. (световодных) линий связи и систем передачи информации. Произ-во синтетич. К. д. в капиталистич. странах 600–700 тыс. т/год (1980).

При попадании К. д. в живые ткани медленно развиваются грануломы. Кремнеземная пыль вызывает раздражение верх. дыхат. путей и бронхов, заболевание желудочно-кишечного тракта, при длит. вдыхании – тяжелое заболевание – силикоз легких. ПДК при содержании SiO_2 в пыли св. 70% – 1 мг/м³, 10–70% – 2 мг/м³, 2–10% – 4 мг/м³.

Лит.: Костов И., Минералогия, пер. с англ., М., 1971; Воронков М. Г., Зелчан Г. И., Лукевич Э. Я., Кремний и жизнь, 2 изд., М., 1978; Красильникова М. К., Лежнев Н. Н., Свойства минеральных наполнителей белых саж и перспективы их применения в шинной промышленности, М., 1980; Айлер Р., Химия кремнезема, пер. с англ., т. 1-2, М., 1982; Speciality inorganic chemicals. The proceeding of a Symposium. Salford, 1980, ed. by R. Thompson, L., 1981.

В. В. Сахаров.

КРЕ́МНИЯ ИОДИ́ДЫ (иодсиланы). Тетраиодид (тетраиодсилан) SiI_4 – бесцв. кристаллы с кубич. решеткой (a = 1,201 нм, z = 8, пространств. группа $Pa3$), длина связи Si—I 0,257 нм; $\Delta H^0_{исп}$ 54 кДж/моль (466 К), $\Delta H^0_{обр}$ – 113 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 77,4 кДж/моль; S^0_{298} 62,56 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт. ст.) = 23,3809 – 3,8627/T 4,9934lg$T$ (399–

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ИОДСИЛАНОВ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотн., г/см³
SiI_4	122,5	290	4,40 (–273 °С)
$SiHI_3$	8	111/22 мм рт. ст.	3,314 (20 °С)
SiH_2I_2	–1	149,5	2,724 (20,5 °С)
SiH_3I	–57	45,4	2,07 (0,5 °С)
Si_2I_6	250 (с разл.)	–	–
Si_2H_5I	–86,1	102,7	1,764 (0 °С)

573 К). См. также таблицу. Раств. в гептане, толуоле, бензоле, хлороформе. С водой и этанолом реагирует с образованием геля SiO_2 и HI. Дает аддукты с пиридином, пиколином, хинолином. Получают SiI_4 пропусканием паров I_2 над нагретым выше 500 °С Si, а также р-цией Si с HI при 400–500 °С. Применяют SiI_4 для получения особо чистого Si путем разложения при 1000–1200 °С с осаждением на пов-сти металла.

Известны иодсиланы $SiH_{4-n}I_n$, иодгалогениды Si, иоддисиланы, напр. Si_2H_5I, низшие газообразные К. и. SiI, SiI_2 и SiI_3, а также твердые $(SiI)_x$ – в-ва оранжевого цвета.

Лит.: Andersen H. C., Belz L. H., «J. Amer. Chem. Soc.», 1953, v. 75, p. 4828.

См. также лит. при ст. *Кремния хлориды*. *В. Н. Емельянов.*

КРЕ́МНИЯ КАРБИ́Д (карборунд) SiC, бесцв., при наличии примесей – темно-серые, черные, зеленые кристаллы. Известен в двух модификациях – α и β. α-SiC имеет слоистую структуру с гексагон. (*H*) решеткой [пространств. группа $P6_3mc$ или $P3m1$, в ромбоэдрич. (*R*) установке $R3m$]; образует большое число политипов *nH* (или *mR*), где *n* – число слоев, повторяющихся по осн *C* в гексагон. ячейке политипа. Для гексагон. установки $a = 0{,}3079$ нм для всех политипов, кроме 2*H*, 4*H*, 6*H*, где *a* соотв. 0,3076, 0,3080, 0,308065 нм; $c \simeq 0{,}2520 \cdot n$. β-SiC имеет гранецентрир. кубич. решетку ($a = 0{,}43596$ нм, пространств. группа $F\bar{4}3m$); метастабилен, выше 2100 °С превращ. в α-SiC; выше 1200 °С и давлении выше 3 ГПа наблюдается переход α → β. Т. пл. 2830 °С (инконгруэнтно), при плавлении образуется графит и р-р углерода в кремнии; C_p^0 26,78 (α-SiC) и 26,86 (β) Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ – 71,9 (α) и – 73 (β) кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 65 (α) кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 802 (α) кДж/моль; S^0_{298} 16,49 (α) и 16,61 (β) Дж/(моль·К); теплопроводность монокристаллов α-SiC 490 Вт/(м·К) при 300 К и 110 Вт/(м·К) при 1000 К; температурный коэф. линейного расширения $5{,}94 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ (α) при 250–2500 °С и $3{,}8 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ (β) при 200 °С, $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ (β) при 1400–1800 °С; т-ра Дебая 1200 К (α) и 1430 К (β); ρ при 300 К $10–10^{-2}$ Ом·м (α) и $10–10^5$ Ом·м (β); термоэдс для α-SiC – 70 мкВ/К (293 К) и – 110 мкВ/К (1273 К).

К. к. – полупроводник *n*-типа; ширина запрещеной зоны α-SiC для политипов 2*H* и 5*H* соотв. 3,3 эВ (2–8 К) и 2,86 эВ (300 К), для β-SiC 2,2 эВ (300 К); подвижность носителей тока при 300 К для α-SiC (6*H*) 264 $см^2/(В \cdot с)$ и β-SiC 1000 $см^2/(В \cdot с)$; эффективная масса носителей тока при 300 К для α-SiC (6*H*) 0,25 и β-SiC 0,41. Для α-SiC: модуль упругости 392 ГПа (20 °С) и 357 ГПа (1200 °С); модуль сдвига 171 ГПа; модуль всестороннего сжатия 98 ГПа. Твердость по Кнупу при нагрузке 100 г α-SiC [грань (001)] 29,17 ГПа, β-SiC [грань (111)] 28,15 ГПа, поликристаллического 31–34 ГПа.

К. к. не разлагается минер. к-тами (кроме конц. HF, HNO_3 и H_3PO_4) и р-рами щелочей, разлагается расплавами карбонатов, сульфатов, гидроксидов щелочных металлов, мн. оксидов. Реагирует с CO и Cl выше 1200 °С, F_2 – выше 500 °С, парами воды – выше 1300 °С, N_2 – выше 1400 °С. Окисляется O_2 выше 1000 °С.

К. к. получают взаимод. SiO_2 с углем при 1600–2800 °С (по способу Ачесона – с добавкой NaCl), из элементов выше 1150 °С, пиролизом газообразных соед. Si, напр. CH_3SiCl_3; монокристаллы – кристаллизацией из металлич. расплавов. Компактные изделия из К. к. получают спеканием и горячим прессованием при высоких т-рах. Применяют К. к. как абразивный (для шлифовальных брусков, кругов), огнеупорный (футеровка печей, литейных машин), износостойкий (гидроциклоны, сопла для распыления абразивных пульп), электротехн. (нагреватели) материалы, для изготовления варисторов, выпрямительных полупроводниковых диодов и фотодиодов.

Лит.: Карбид кремния, под ред. Г. Хеняша, Р. Роя, пер. с англ., М., 1972; Гнесин Г. Г., Карбидокремниевые материалы, М., 1977.

П. С. Кислый.

КРЕ́МНИЯ НИТРИ́Д Si_3N_4, желтоватые кристаллы; цвет полнкристаллич. К. н. изменяется от белого до серого. Известен в двух модификациях α и β; кристаллич. структуры обеих образованы тетраэдрами SiN_4, сингония гексагональная; для α-Si_3N_4: $a = 0{,}7765$ нм, $c = 0{,}5622$ нм, пространств. группа $P31c$; для β-Si_3N_4: $a = 0{,}7606$ нм, $c = 0{,}2909$ нм, пространств. группа $P6_3/m$; α-Si_3N_4 превращ. в β выше 1400 °С, β-Si_3N_4 стабилен до ~ 1600 °С. Не плавится. Для α-Si_3N_4: плотн. 3,192 г/$см^3$, C_p^0 93,01 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ – 787,8 кДж/моль; S^0_{298} 66,07 Дж/(моль·К); теплопроводность 62,8 Вт/(м·К) при 300 К и 20,0 Вт/(м·К) при 1573 К; температурный коэф. линейного расширения $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$; т-ра Дебая 1140 К; $\rho > 10^{15}$ Ом·м (293 К), $10^8 – 10^9$ Ом·м (1273 К); ширина запрещенной зоны 4,0 эВ; диэлектрич. проницаемость 6,3–7,1; тангенс угла диэлектрич. потерь $(5{,}3–9{,}7) \cdot 10^{-3}$. Интенсивно возгоняется с разл. выше 1600 °С; ур-ния температурной зависимости равновесного давления N_2 над К. и.: $\lg p$(мм рт. ст.) = 7,17–16347/*T* (1200–1683 К), $\lg p$(мм рт. ст.) = 9,22–19858/*T* (1683–2000 К). Твердость по Виккерсу (нагрузка 100 г): 45,3 ГПа (α) и 34,8–35,8 ГПа (β); модуль упругости 298 ГПа.

К. н. не взаимод. с азотной, серной и соляной к-тами, слабо реагирует с H_3PO_4 и интенсивно с фтористоводородной к-той; разлагается расплавами щелочей, оксидов и карбонатов щелочных металлов. Не взаимод. с Cl_2 до 900 °С, H_2S – до 1000 °С, H_2 – до 1200 °С. С расплавами Al, Pb, Sn, Zn, Bi, Cd, Cu не реагирует, с переходными металлами образует силициды, с оксидами металлов выше 1200 °С – силикаты. Окисление К. н. на воздухе начинается выше 900 °С.

К. н. получают взаимод. Si с N_2 в печах или в плазме выше 1200 °С, восстановлением SiO_2 углеродом в присут. N_2, р-цией SiH_4 или $SiCl_4$ с N_2 или NH_3. Компактные изделия из К. и. получают спеканием, горячим прессованием, пиролизом соед. Si. Высокопрочные изделия производят спеканием в газостатич. установках под высоким давлением N_2 и в оболочках под давлением нейтральных газов.

К. н. применяют для изготовления деталей теплового тракта газотурбинных двигателей, двигателей внутр. сгорания, тиглей, защитных чехлов термопар, элементов насосов, трубопроводов и штуцеров для перекачки расплавов цветных металлов, для футеровки металлургнч. печей, сопел газовых горелок, изготовления инструментов (напр., резцов), блочных носителей катализаторов, обтекателей головных частей летательных аппаратов, радиопрозрачных окон, как абразивный и изоляц. материал.

Лит.: Нитрид кремния в электронике, под ред. А. В. Ржанова, Новосиб., 1982; Андриевский Р. А., Спивак И. И., Нитрид кремния и материалы на его основе, М., 1984; Неметаллические тугоплавкие соединения, М., 1985.

См. также лит. при ст. *Нитриды*. *П. С. Кислый.*

КРЕ́МНИЯ ОКСИ́Д SiO, устойчив в газообразном состоянии (SiO_x) выше 1000 °С; для газа: C_p^0 29,901 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ – 100,000 кДж/моль, S^0_{298} 211,489 Дж/(моль·К). При быстром охлаждении SiO_x конденсируется в аморфный продукт $SiO_{x=1}$ (плотн. 2,15 г/$см^3$) светло-коричневого цвета, реиспаряющийся в вакууме с послед. конденсацией аморфного SiO_x ($0 < x \leqslant 1$), св-ва к-рого определяются условиями реиспарения. При старении и отжигах SiO_x распадается на кластеры из Si и SiO_2, содержащие до 10^{20} $см^{-3}$ парамагнитных центров. К. о. не имеет определенных т-р плавления и кипения, $\Delta H^0_{исп}$ 240–380 кДж/моль. Оптич. св-ва SiO_x зависят от скорости конденсации, остаточного давления O_2 и др. факторов; коэф. поглощения 0,02 ($\lambda = 700$ нм) – 0,20 ($\lambda = 400$ нм); показатель преломления в видимой области 1,5–3,8.

Структура SiO_x удовлетворительно описывается моделью случайного распределения тетраэдров $Si-Si_yO_{4-y}$ ($y = 1,2,3$), статистич. веса к-рых зависят от величины *x*. При нагр. на воздухе К. о. частично окисляется; при 500 °С взаимод. с парами воды и CO_2, выделяя соотв. H_2 и CO, при 800 °С реагирует с Cl_2, давая $SiCl_4$.

К. о. образуется при восстановлении SiO_2 кремнием, C, H_2, углеводородами, окислении Si при недостатке O_2, диссоциации SiO_2 выше 1800 °С. Газообразный К. о обнаружен в газопылевых облаках межзвездных сред, на солнечных пятнах, в разреженных пламенах моносилана с O_2, в продуктах взаимод. паров Si с N_2O.

К. о. – материал для изолирующих, защитных, пассивирующих, оптич. слоев в полупроводниковых устройствах волоконной оптике. Слои наносятся напылением в вакууме, реактивным распылением Si в плазме O_2. Образующийся

при термич. окислении Si слой (между Si и пленкой SiO_2) состава SiO_x ($0 \leqslant x \leqslant 2$) толщиной до 1 нм определяет электрофиз. параметры структур SiO_2 – Si.

Лит.: Гельд П. В., Есин О. А., Процессы высокотемпературного восстановления, Свердловск, 1957; Sosman R. B., The phases of silica, New Brunswick, 1965, p. 7-10; Rockow E. G., The chemistry of silicon, Oxf.– [a. o.], 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v. 9); Finster J., Schulze D., Meisel A., «Surface Science», 1985, v. 162, p. 671-79. *В. И. Белый.*

КРЕ́МНИЯ ФТОРИ́ДЫ (фторсиланы). Тетрафторид (тетрафторсилан) SiF_4 – бесцв. газ; плотн. 1,598 г/см^3 (– 80 °С); давление в тройной точке 0,225 МПа; C_p^0 73,6 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 1614,95 кДж/моль, $\Delta G_{обр}^0$ – 1572,5 кДж/моль; S_{298}^0 282,65 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$ (Па) = 12,60– – 1346/T (118-178 К). Гидролизуется водой с образованием кремнефтористоводородной к-ты и геля SiO_2, выше 800 °С парами воды – до HF и SiO_2. Р-римость (в г/л при 20 °С): в метаноле 328, этаноле 364, ацетоне 31.

Образует аддукты с NH_3 и орг. основаниями. Получают SiF_4 термич. разложением фторосиликатов и H_2SiF_6, взаимод. HF и F_2 с Si, SiO_2 и силикатами, в пром-сти – как побочный продукт при кислотной переработке апатита и фосфоритов, в произ-ве HF. Применяют SiF_4 для получения H_2SiF_6 и неорг. фторидов, Si и SiO_2, для очистки Si путем хим. транспортной р-ции ($Si + SiF_4 \rightleftarrows 2SiF_2$), как реагент для травления Si. Токсичен, ПДК 0,5 мг/м^3.

Дифторид $(SiF_2)_n$ – газообразное, жидкое или твердое в-во (в зависимости от степени полимеризации). Образуется при взаимод. SiF_4 с Si выше 1100 °С и низком давлении (~ 10 гПа); при быстром охлаждении паров до т-ры жидкого N_2 выделяется в виде эластомера, к-рый самовоспламеняется на воздухе и гидролизуется водой. Деструктивной перегонкой эластомера при 300 °С получают бесцв. жидкие или твердые в-ва, обладающие близкими хим. св-вами, а разложением при 400–950 °С – Si и SiF_4. Дифторид взаимод. с SiF_4, образуя полифторсиланы Si_nF_{2n+2}, где n = 2-14 (см. табл.). Дифторид – реагент в орг. синтезе и промежут.

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФТОРИДОВ КРЕМНИЯ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	$\Delta H_{исп}^0$, кДж/моль
SiF_4	– 86,8	– 95*	3,38 (186,35 К)	15,3 (186,33 К)
Si_2F_6	– 18,7	– 19,1	16 (254,4 К)	27 (254,4 К)
Si_3F_8	– 1,2	42,0	22 (272 К)	37 (315 К)
Si_4F_{10}	67	85	29 (349 К)	45 (358 К)
$(SiF_3)_2O$	– 47,7	– 23,2		
SiH_2F_2	– 122,0	– 77,8		19 (170 К)
$SiHF_3$	– 131,2	– 97,5		19 (175,6 К)
$SiCl_3F$	– 120,8	12,2		25 (285,3 К)
$SiCl_2F_2$	– 139,7	– 32,2		21,2 (241 К)
$SiClF_3$	– 142,0	– 70,0		18,4 (203,1 К)
$SiHCl_2F$	– 149,5	– 54,3		19,8 (218,8 К)

* Т-ра возгонки.

продукт при очистке Si. Известны также неустойчивые фторсиланы SiF, SiF_3, $SiH_{4-x}F_x$, а также оксифториды (фторсилоксаны) $SiOF_2$, Si_2OF_6 и др., смешанные галогенфторсиланы SiX_xF_{4-x} и др. См. также *Фторосиликаты.*

Лит.: Rochow E. G., The chemistry of silicon, Oxf. [a. o.], 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v. 9); Perry D. L., Margrave J. L., «J. Chem. Educ.», 1976, v. 53, № 11, p. 696-99. *Э. Г. Раков.*

КРЕ́МНИЯ ХЛОРИ́ДЫ (хлорсиланы) SiX_nCl_{4-n}, где X – H, Br, I, F, n = 0,1,2,3, бесцв. соед. с резким запахом. Связь Si—Cl устойчива к гомолитич. разрыву и легко расщепляется ионными, особенно нуклеофильными, агентами. К. х. хорошо раств. в орг. р-рителях. Водой в большинстве случаев гидролизуются с образованием геля SiO_2 и HCl. Р-ции со спиртами, феноламн и аминами приводят к соответствующим алкокси-, ароксн- и аминопроизводным.

Тетрахлорид (тетрахлорсилан) $SiCl_4$ – бесцв. жидкость, дымящая на воздухе; $\Delta H_{исп}^0$ 30 кДж/моль, $\Delta H_{обр}^0$ – 662,2 кДж/моль; S_{298}^0 67,495 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт. ст.) =

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ХЛОРИДОВ И ОКСОХЛОРИДОВ КРЕМНИЯ

Соединение	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Плотн., г/см^3	n_D^{20}
$SiCl_4$	– 70	57,5	1,481 (20 °С)	1,4130
$SiHCl_3$	– 128,2	31,5	1,3417 (20 °С)	1,4020
SiH_2Cl_2	– 122	8,3	1,42 (– 122 °С)	
SiH_3Cl	– 118,1	– 30,4	1,145 (– 113 °С)	—
Si_2Cl_6	– 1	144,5	1,5624 (15 °С)	1,4701
Si_3Cl_8	– 67	215	1,61 (15 °С)	1,5135 (14,5 °С)
Si_2OCl_6	– 35	137		
$Si_3O_2Cl_8$	– 47	184		1,4585
$Si_4O_4Cl_8$	77	202		

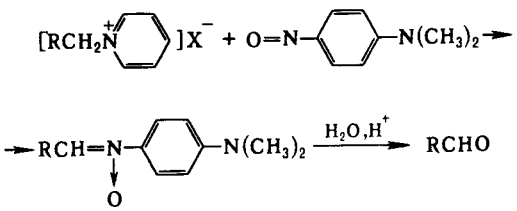
= 7,494–1524/T в интервале 298,2–340,9 К (см. также табл.). Образует аддукты с триметил-, этил-, диэтил- и триэтиламинами, анилином и его производными. В пром-сти $SiCl_4$ получают хлорированием ферросилиция при 700 °С, в лаборатории – хлорированием Si или смеси кремнезема, обугленного крахмала и угля при нагр., действием фосгена на кремнезем в присут. сажи при 700–1000 °С. Тетрахлорид – исходное в-во в пронз-ве эфиров ортокремниевой к-ты, аэросила, кремнийорг. мономеров в произ-ве термостойкнх пластмасс, смазочных масел, электроизоляц. материалов, прн получении хим. осаждением нз газовой фазы особо чистых кварцевых стекол, а также прн послойном осаждении заготовок волоконных световодов. В смеси с NH_3 использовался в 1-ю мировую войну как дымообразователь.

Трихлорсилан (силикохлороформ) $SiHCl_3$ – жидкость, дымящая на воздухе. Дает аддукты с триметнламином, пиридином, ТГФ. Получают взанмод. Si с HCl при 280–320 °С в псевдоожиженном слое, восстановлением $SiCl_4$ водородом прн 1000–1100 °С, как побочный продукт в произ-ве алкил- и арилтрихлорсиланов. Трихлорсилан – нсходное в-во в пронз-ве внннл-, фенил-, аллил-, гексил- и ноннлтрнхлорсиланов, триэтоксилана (применяемого для получения полупроводникового Si высокой чистоты), поликристаллич. Si путем восстановлення водородом прн 1000–1200 °С. Горюч. ПДК 1 мг/м^3.

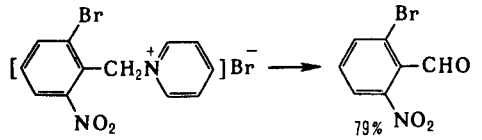
Известны гомоцепные Si_nCl_{2n+2} и циклич. Si_nCl_{2n} хлорполнсиланы, оксохлориды Si (хлорсилоксаны) общей ф-лы $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$, имеющие линейные или разветвленные молекулы, или ф-лы $(Si_nO_nCl_{2n})_x$, имеющие циклич. структуру. Известны низшие газообразные К. х. SiCl, $SiCl_2$ и $SiCl_3$. К. х. раздражают верх. дыхат. пути н слнзнстые оболочкн в результате выделения HCl; в-ва, содержащие группы SiH, с воздухом образуют взрывоопасные смеси.

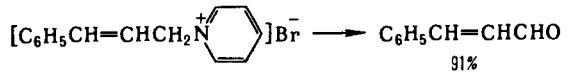
Лит.: Лапидус И. И., Нисельсон Л. А., Тетрахлорсилан и трихлорсилан, М., 1970; Хананашвили Л. М., Андрианов К. А., Технология элементоорганических мономеров и полимеров, 2 изд., М., 1983. *В. Н. Емельянов.*

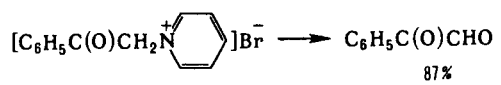
КРЁНКЕ РЕА́КЦИЯ, получение альдегндов взаимод. четвертнчных пиридниевых солей с 4-нитрозо-N, N-диметиланилином и послед. гидролизом образующихся нитронов:



Четвертичную соль обрабатывают нитрозосоединением в водно-пиридиновом р-ре в присут. стехиометрич.кол-ва NaOH или др. основания. Нитрон, к-рый обычно выпадает в осадок, гидролизуют разб. HCl или H_2SO_4. Альдегнд экстрагируют эфиром. Метод применяют для получения ароматич., гетероциклич., α, β-ненасыщенных альдегидов, а также α-кетоальдегндов, напр.:

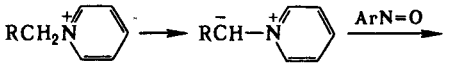


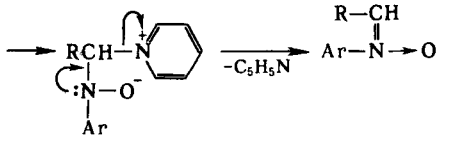




Исходные пиридиниевые соли получают алкилированием пиридина, а также иодированием метилкетонов или метилзамещенных гетероциклич. соед. в присут. пиридина (*Ортолевы – Кинга реакция*).

Механизм получения нитрона предполагает промежут. образование пиридиний-илида и бетаина:





К. р. позволяет в мягких условиях получать альдегиды, малодоступные при использовании др. путей синтеза.

Р-ция открыта Ф. Крёнке в 1936.

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 2, М., 1982, с. 699–700; там же, т. 3, 1982, с. 615 16. *Е. М. Рохлин.*

КРИОСКОПИ́Я (от греч. krýos – холод, мороз и skopéō – смотрю, наблюдаю), физ.-хим. метод исследования жидких р-ров нелетучих в-в, основанный на понижении т-ры замерзания р-ра по сравнению с т-рой замерзания чистого р-рителя. Понижение т-ры ΔT, измеряемое высокочувствит. термометрами или термопарами, связано с числом молей n растворенного в-ва соотношением: $\Delta T = nRT_0^2/1000 \cdot \lambda_{пл} = n \cdot E$, где R – газовая постоянная, T_0 и $\lambda_{пл}$ – соотв. т-ра замерзания и уд. теплота плавления чистого р-рителя. Величина $E = RT_0^2/1000 \cdot \lambda_{пл}$ наз. криоскопич. постоянной (характеризует понижение т-ры плавления р-ра, вызываемое 1 молем растворенного в-ва). Для повышения точности измерения ΔT используют р-рители с высокими значениями E, напр. камфору, для к-рой $E = 40\ °C$ моль$^{-1}$ (метод Раста).

К. используют для определения мол. массы растворенного в-ва, степени диссоциации слабых электролитов, термодинамич. активности р-рителя и растворенного в-ва, исследования комплексообразования в р-рах, определения констант равновесия р-ций, чистоты орг. в-в. К. – более точный метод определения мол. масс, чем *эбулиоскопия*.

Предложен Ф. Раулем в 1882–88.

Лит.: Александров Ю. И., Точная криометрия органических веществ, Л., 1975. *М. Я. Мельников.*

КРИОХИ́МИЯ (от греч. krýos – холод, мороз), изучает хим. превращения в жидкой и твердой фазах при низких (вплоть до 70К) и сверхнизких (ниже 70К) т-рах. Осн. задачи К.: исследование механизма элементарного акта хим. р-ций при низких т-рах, изучение влияния межмол. взаимод. на реакц. способность и связь последней с физ.-хим. св-вами в-в, получение хим. соед. и частиц, нестабильных или высокореакционных при обычных т-рах, выяснение ниж. температурных границ хим. активности в-в.

Хим. р-ции при низких т-рах наблюдались впервые Дж. Дьюаром в нач. 20 в. (фторирование углеводородов при

90К; р-ции щелочных металлов, H_2S и нек-рых др. соед. с жидким кислородом). В 30-х гг. Р. Белл в жидкофазных р-циях с участием атома водорода обнаружил при низких т-рах отклонение от закона Аррениуса и изотопный эффект. Систематич. исследования в области К. ведутся с 50-х гг., чему способствовало появление ряда новых эксперим. методик, и прежде всего методов радиоспектроскопии и матричной изоляции (Г. Портер, Дж. Пиментел, 1954).

Для жидкофазных р-ций (напр., галогенов с олефинами) при низких т-рах важное значение приобретают сравнительно слабые межмол. взаимод. реагентов друг с другом и с молекулами среды, к-рые при обычных т-рах не существенны из-за теплового движения. В результате кинетика низкотемпературных р-ций в значит. степени определяется процессами сольватации и комплексообразования реагентов, физ.-хим. св-вами среды (вязкость, плотность, упругие модули и др.), усилением *клетки эффекта*. В крохим. р-циях может наблюдаться ряд особенностей. Так, вместо аррениусовской зависимости константы скорости от т-ры, константа возрастает с понижением т-ры, при нек-рой т-ре достигает максимума, а затем уменьшается. Кроме того, нередко изменяется механизм р-ции, ее порядок и направление (напр., р-ция гидрогалогенирования ненасыщ. углеводородов может проходить в соответствии и против правила Марковникова), среди параллельно идущих р-ций отбираются те, для к-рых энергия активации наименьшая, что существенно повышает селективность процессов.

Для осуществления твердофазных р-ций при сверхнизких т-рах, как правило, необходимо внеш. инициирующее воздействие (напр., фотолиз, γ-излучение, механохим. факторы) либо участие высокоактивных реагентов, напр. атомарных металлов. Кинетика этих р-ций определяется ограниченной мол. подвижностью реагентов, замедленной структурной релаксацией их окружения, а также энергетич. и пространств. неоднородностью, характерной для твердофазных р-ций. В результате в твердой фазе при низких т-рах химически идентичные частицы являются химически неэквивалентными. Кинетика таких р-ций описывается спектром характеристич. времен и зависит от структурного состояния среды (стекло или кристалл), в частности от наличия фазовых переходов, внеш. и внутр. мех. напряжений и т. д. Для твердофазных р-ций также наблюдается в ряде случаев отклонение от закона Аррениуса, к-рое состоит в том, что начиная с определенной т-ры константы скорости перестают зависеть от т-ры и выходят на низкотемпературный предел скорости, что обычно связывают с туннельными переходами (В. И. Гольданский, 1959). К таким р-циям относятся: изомеризация радикальных пар в γ-облученном кристалле диметилглиоксима, перенос атома водорода при изомеризации арильных радикалов, отрыв атомов водорода метильными радикалами в стеклообразных матрицах метанола и этанола, хлорирование насыщ. углеводородов, цепные р-ции полимеризации формальдегида, гидробромирование и галогенирование этилена и др. Протекание р-ций при сверхнизких т-рах позволяет предполагать, что в принципе возможно образование сложных орг. молекул в условиях космич. холода («холодная» предбиол. эволюция).

К. создает уникальные возможности для получения и стабилизации химически неустойчивых частиц и соединений. Частицы изолируют друг от друга в инертных матрицах (обычно твердых благородных газах – Ar, Kr, Xe, Ne) при т-рах, исключающих возможность тепловой диффузии (обычно ниже т. кип. N_2) – т. наз. **метод матричной изоляции**. При исследовании изолированных в матрицах соед. используют разл. спектральные методы – поглощение в ИК, видимой, УФ областях, люминесценцию, ЭПР, ЯМР, мёссбауэровскую спектроскопию. Методом матричной изоляции стабилизированы и исследованы карбены, интермедиаты с кратной связью углерод – кремний (типа силаэтилена, силабензола и др.), моно- и биядерные комплексы переходных металлов, мол. комплексы галогенов и галогеноводородов с олефинами и др.

С помощью метода матричной изоляции м. б. получены высокоэнергетич. топлива, превышающие по запасам энергии наиб. эффективные из ныне существующих. Так, для топливных пар $H_2 + O_2$ и $H_2 + F_2$ теплота сгорания составляет ок. 12,56 МДж/кг, а для систем, состоящих на 100% из атомов водорода, 217,7 МДж/кг. Однако достигнутая пока предельная концентрация атомов водорода в твердой мол. матрице H_2 в сверхтекучем гелии не превышает 0,1%, что обусловлено протеканием туннельных р-ций рекомбинации и изотопного обмена атомов (H D). К этой области К. примыкают также явления чисто квантовой природы: Бозе Эйнштейна конденсация, квантовая диффузия, образование металлич. водорода.

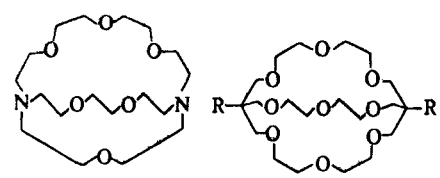
Разработаны методы криохим. синтеза, основанные на низкотемпературной соконденсации реагентов (Н Н. Семенов, А И Шальников, 1928). Получаемые путем высокотемпературного испарения в высоком вакууме атомы металлов чрезвычайно реакционноспособны и в момент конденсации на охлаждаемых стенках реактора реагируют с орг. соед., образуя металлоорг. соед. разл. типов. В частности, этим методом получены орг. производные переходных металлов, в т. ч. π-комплексы «сэндвичевого» типа, напр. бисциклопентадиенильные соед. $(C_5H_5)_2M$ (M = V, Cr, Ni, Fe, Co, Mo) и бисарены Ar_2M(M = V, Cr, Mo). Нек-рые из них являются катализаторами и исходными соед. в синтезе орг. и металлоорг. соединений.

В хим. пром-сти низкие т-ры используют в синтезе аммиака, при каталитич. конверсии метана и катионной полимеризации изобутилена, при получении аморфных и мелкокристаллич. металлов и т. п. Криохим. процессы, основанные на физ.-хим. превращениях при низких т-рах (кристаллизация, сублимац. сушка, экстрагирование и диспергирование), в сочетании с послед. дегидратацией, термич. разложением, спеканием и т. д. при т-рах выше 70К перспективны в произ-ве ферритов, твердых электролитов, пьезокерамики, катализаторов, адсорбентов.

Лит. Сергеев Г. Б., Батюк В. А., Криохимия, М., 1978; Криохимия, пер. с англ., М., 1979; Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. Н., Туннельные явления в химической физике, М., 1986; Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Можаев А. П., Основы криохимической технологии, М., 1987.

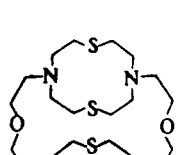
П. Г. Филиппов.

КРИПТА́НДЫ, макрогетероциклич. соед., состоящие из 2 или более циклов, содержащих гетероатомы, соединенные между собой этиленовыми мостиками (см., напр., ф-лы I-IV); являются полидентатными лигандами в комплексах с катионами металлов.

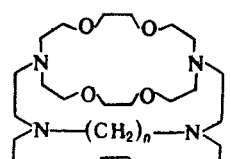


I

II

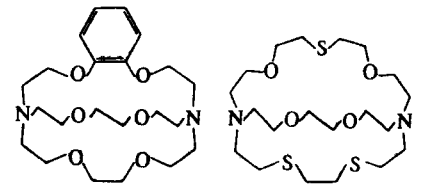


III



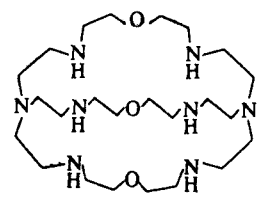
IV

В молекулах К. атомами, общими для всех циклов (т. наз. узловыми атомами), могут быть C и N, атомами в циклах – O, S и N. Если узловые атомы в молекуле соединены оксиэтиленовыми цепочками, то в тривиальных назв. К. цифрами в квадратных скобках перед словом «криптанд» указывается кол-во эфирных атомов O в каждой цепочке, причем первой указывается наиб. длинная цепь, напр. соед. ф-лы I называют [3.2.1]-К. Бензольный фрагмент в мостике обозначают буквой «В», кол-во гетероатомов (отличных от O) в цепи – символами этих атомов в ниж. индексе. Так, соед. ф-лы V называют [2.2.2B]-К., ф-лы VI – $[3_S.2,2_{SS}]$-К., ф-лы VII – $[3_{NN}.3_{NN}.3_{NN}]$-К., ф-лы VIII – $[2.1.C_8]$-К. Если одна из цепей не содержит гетероатомы, то она обозначается символом C_n (n – число атомов C в цепи). Такие назв. однозначно не определяют структурную формулу соединения. По номенклатуре ИЮПАК, соед. ф-лы I наз. 4,7,10,16,19,24-гексаокса-1,13-диазабицикло[11.8.5]гексакозан.

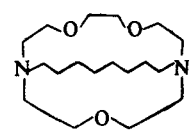


V

VI



VII



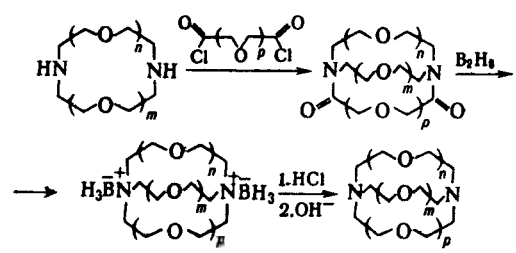
VIII

К. – жидкости или кристаллич. в-ва, раств. в воде и орг. р-рителях. Образуют с катионами щелочных, щел.-зем. и нек-рых др. металлов прочные комплексные соед. (криптаты), в к-рых катион располагается в трехмерной внутримол. полости К. и сильно экранирован от взаимод. с р-рителем и противоионом. Такие комплексы представляют собой сверхбольшие катионы с малой поверхностной плотностью заряда. Наиб. устойчивы комплексы с катионами, геом. параметры к-рых соответствуют полости К. (см. табл.).

ЗНАЧЕНИЯ ЛОГАРИФМОВ КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ КРИПТАНДОВ С РАЗЛИЧНЫМИ КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

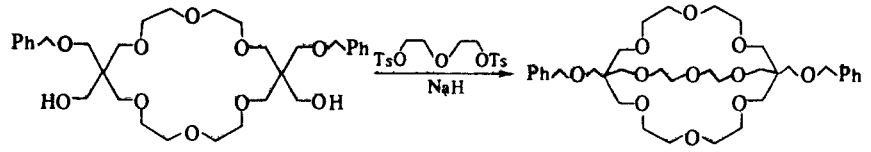
Криптанд	Катион								
	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
[2.1.1]	7,58	6,08	2,26	< 2,0	< 2,0	4,00	4,34	2,90	< 2,0
[2.2.2]	4,18	8,84	7,45	5,80	3,90	< 2,0	9,61	10,65	9,70
[2.2.2]	1,80	7,21	9,75	8,40	3,54	< 2,0	7,60	11,50	12,00
[3.2.2]	< 2,0	4,57	7,00	7,30	7,00	< 2,0	4,74	7,06	10,40

К. с узловыми атомами N получают ацилированием азакраун-эфиров (см. *Краун-эфиры*) хлорангидридами дикарбоновых к-т в условиях большого разбавления с послед. восстановлением образующихся бициклич. диамидов, напр.:



Аналогично получают три- и тетрациклич. К. из би- или трициклич. азакраун-эфиров.

К. с узловыми атомами C обычно синтезируют алкилированием гидроксиалкилкраун-эфиров дитозилатами полиэтиленгликолей в присут. оснований, напр.:



К. – катализаторы и модификаторы разл. хим. р-ций в орг. химии, высокоселективные сорбенты, экстрагенты для металлов, мембраноактивные соед. в ион-селективных электродах.

Лит.: Lehn J. M., «Pure Appl. Chem.», 1978, v. 50, № 9, p. 871–892; 1980, v. 52, № 10, p. 2303–19; 1980, № 11, p. 2441–59. См. также лит. при ст. *Краун-эфиры*.

Н. Г. Лукьяненко

КРИПТО́Н (от греч. kryptós – скрытый; лат. Krypton) Kr, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, относится к *благородным газам*; ат. н. 36, ат. м. 83,80. Прир. К., выделенный из воздуха, состоит из изотопов ^{78}Kr (0,354% по объему), ^{80}Kr (2,27%), ^{82}Kr (11,56%), ^{83}Kr (11,55%), ^{84}Kr (56,90%), ^{86}Kr (17,37%). Изотопный состав К., выделенного из урановых минералов, иной, т.к. при делении ^{235}U и ^{238}U образуются радиоактивные изотопы, напр. ^{85}Kr ($T_{1/2}$ 10,6 г, β-излучатель), к-рый получается также при ядерных взрывах. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $2{,}8\cdot10^{-27}$ м^2. Конфигурация внеш. электрониой оболочки $4s^24p^6$; степеиь окисления + 2; энергии ионизации $Kr^0 \rightarrow Kr^+ \rightarrow Kr^{2+}$ соотв. равны 13,9998 и 24,37 эВ; атомный радиус 0,198 нм, ковалентный радиус 0,109 нм.

Содержанне К. в атмосфере $1{,}14\cdot10^{-4}$% по объему; запасы в атмосфере оцениваются в $5{,}3\cdot10^{12}$ м^3. В газах урансодержащих миннералов находится 2,5–3,0% по массе К., в облученном топливе ядерных реакторов – до 0,04%. В космосе на $6\cdot10^7$ атомов Ne приходится 1 атом К.

Свойства. К. – одноатомный газ без цвета и запаха. Т. кип. 119,80 К; плотн. твердого К. 3,100 г/см^3 (0 К), жидкого 2,412 г/см^3 (120 К), газообразного 3,745 кг/м^3 (273 К, 0,1 МПа); $t_{крит}$ 209,35 К, $p_{крит}$ 5,50 МПа, $d_{крит}$ 0,908 г/см^3; тройная точка: т-ра 115,78 К, плотн. 2,826 г/см^3; C_p^0 20,79 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 1,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 9,1 кДж/моль; S^0_{298} 163,97 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давлення пара: над твердым К. $\lg p$(Па) = $= -579{,}6/T + 9{,}8696$, над жидким $\lg p$(МПа) = $= -710{,}0193/T + 7{,}1569311\lg T + 0{,}01039974T + 18{,}5639$; теплопроводность $8{,}54\cdot10^{-3}$ Вт/(м·К) при 273 К и 0,1 МПа; η $2{,}33\cdot10^{-5}$ Па·с (273 К, 0,1 МПа); диамагнитен, магн. восприимчивость $-2{,}9\cdot10^{-5}$; поляризуемость $2{,}46\cdot10^{-3}$ нм^3; коэф. самодиффузин $7{,}9\cdot10^{-6}$ м^2/с (273 К, 0,1 МПа); коэф. сжимаемостн при 300 К: 0,9979 (0,1 МПа), 0,8083 (10 МПа). Твердый К. кристаллизуется в гранецентрир. кубич. решетке, $a = 0{,}572$ нм (58 К), $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$. Р-римость в воде при 0,1 МПа (в м^3/кг): $1{,}1\cdot10^{-4}$ (0 °С), $0{,}054\cdot10^{-3}$ (25 °С).

К. образует **соед. включения** (клатраты) с водой и орг. в-вами: $Kr\cdot5{,}75H_2O$ (т.разл. – 27,7 °С при 0,1 МПа, давление диссоциации 1,5 МПа при 0 °С); 2,14 $Kr\cdot12X$ (X = $= C_6H_5OH$, $C_6H_5CH_3$); $2Kr\cdot Y\cdot17\,H_2O$ [Y = CCl_4, $CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$]; 0,75 $Kr\cdot3\beta\text{-}C_6H_4(OH)_2$. Известны **эксимерные соед.**, напр. KrF*, KrCl*, KrBr*, KrO*, применяемые в УФ лазерах. Из хим. соед. К. получены только *криптона дифторид* KrF_2 и его производные, напр.: $KrF^+SbF_6^-$, $Kr_2F_3^+AuF_6^-$, $KrF^+Ta_2F_{11}^-$.

Получение. К. получают как побочный продукт при *воздуха разделении*. Газообразный кислород, содержащий Kr и Xe, из конденсатора установки для получення O_2 подается на ректификацию в т. наз. криптоновую колонну, в к-рой Kr и Xe извлекаются из газообразного O_2 при промывке его флегмой, образующейся в верх. конденсаторе криптоновой колонны. Кубовая жидкость при этом обогащается Kr и Xe; ее затем практически полностью испаряют, неиспарившаяся часть – т. наз. бедный криптонксеноновый концентрат (менее 0,2% Kr и Xe) – непрерывно поступает через испаритель в газгольдер. При оптимальном флегмовом числе 0,13 степень извлечения Kr и Xe составляет 0,90.

Выделенный концентрат сжимают до 0,5–0,6 МПа и через теплообменник подают в нагретый до ~1000 К контактный аппарат с CuO для выжигання содержащихся в нем углеводородов. После охлаждения в водяном холодильнике газовую смесь очищают от примесей CO_2 и воды с помощью KOH сначала в скрубберах, а затем в баллонах. Выжигание и очнстку повторяют неск. раз. Очищенный концентрат охлаждают и непрерывно подают в ректнфикац. колонну под давлением 0,2–0,25 МПа. При этом Kr и Xe накапливаются в кубовой жидкости до содержания 95–98%. Эту т. наз. сырую криптон-ксеноновую смесь через газификатор, аппарат для выжигания углеводородов и систему очнстки направляют в газгольдеры. Из газгольдера газовая смесь поступает в газификатор, где ее конденсируют при 77 К. Часть этой смеси подвергают фракционированному испарению. В результате послед. очнстки от O_2 в контактном аппарате с CuO получают чистый К. Оставшуюся газовую смесь подвергают адсорбцин в аппаратах с активир. углем при 200–210 К; при этом выделяется чистый К., а Xe и часть К. поглощаются углем. Адсорбированные Kr и Xe разделяют фракционированной десорбцией. При моцности 20 000 м^3/ч перерабатываемого воздуха (273 К, 0,1 МПа) получают в год 105 м^3 К. Его добывают также из метановой фракции продувочных газов в произ-ве NH_3. Выпускают чистый К. (более 98,9% по объему К.), техн. (более 99,5% смеси Kr и Xe) и криптон-ксеноновую смесь (менее 94,5% К.).

Определение. Качественно К. обнаруживают эмиссионной спектроскопией (характеристич. линии 557,03 нм и 431,96 нм). Количественно его определяют масс-спектрометрически, хроматографнчески, а также методами абсорбц. анализа.

Применение. Используют К. для наполнения ламп накаливания, газоразрядных и рентгеновских трубок. Радиоактивный изотоп ^{85}Kr используют как источник β-излучения в медицине, для обнаружения течей в вакуумных установках, как изотопный индикатор при исследованиях коррозии, для контроля износа деталей. Хранят и транспортируют К и его смеси с Xe под давлением 5–10 МПа прн 20 °С в герметичных стальных баллонах черного цвета соотв. с одной желтой полосой и надписью «криптон» и двумя желтыми полосами и надписью «криптон – ксенон».

К. открыли в 1898 У. Рамзай и М. Траверс.

Лит. см. при ст. *Благородные газы*.

В. А. Легасов, В. Б. Соколов

КРИПТО́НА ДИФТОРИ́Д KrF_2, бесцв. кристаллы с резкнм запахом; кристаллич. решетка тетрагональная ($a = 0{,}458$ нм, $c = 0{,}583$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P4_2/mnm$); выше 243 К сублимирует; плотн. 3,300 г/см^3 (– 73 °С); для газа: C_p^0 54,20 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ 60,2 кДж/моль, S^0_{298} 253,60 Дж/(моль·К); эиергия диссоциации $KrF_2 \rightarrow Kr + 2F$ 91,2 кДж/моль; ур-нне температурной зависимости давления пара: $\lg p$(Па) = $-2000/T + 10{,}939$ (240–300 К). Р-римость при 20 °С (в г/см^3): в жидком HF 1,950, в BrF_5 2,0.

К. д. разлагается прн нагр. с выделением атомарного F, разложение может происходить со взрывом. Взанмод. с водой ($KrF_2 + H_2O \rightarrow Kr + 2HF + 0{,}5O_2$), с орг. в-вами реагирует со взрывом и воспламенением. К. д. – сильнейшнй окислнтель. Взанмод. практически со всеми простыми в-вами и хнм. соед. с образованием соответствующнх фторидов, в к-рых элементы имеют высшие степени окисления, напр. AmF_6, AuF_5, PrF_4. С к-тами Льюиса образует термически малоустойчивые соли, содержащие катионы KrF^+ и $Kr_2F_3^+$. Напр., $KrF^+AuF_6^-$ разлагается выше 47 °С с образованием AuF_5, $KrF^+MF_6^-$ (M = Pt, Ru, Rh) – при нормальной т-ре с образованием MF_6. Известны соед. $KrF_2\cdot XeF_6$, $KrF_2\cdot BrF_5$. К. д. получают при 77 К р-цией Kr с

атомарным F, образующимся при диссоциации F_2 в электрич. разряде, на нагретом до 1000 К никелевом катализаторе, под действием УФ излучения и др. методами. Применяют К. д. как фторирующий агент, источник атомарного фтора.

К. д. раздражает слизистые оболочки, вызывает ожоги; по физиол. действию на организм подобен F_2; ПДК 0,05 мг/м^3. Хранят и транспортируют в герметичных емкостях из Ni, монель-металла или сплавов Al при т-ре ниже 0 °С.

Лит. см. при ст. *Благородные газы* *В. А. Легасов, В. Б. Соколов.*

КРИСТАЛЛИЗАЦИО́ННЫЕ МЕ́ТОДЫ РАЗДЕЛЕ́НИЯ СМЕ́СЕЙ, основаны на различии составов жидкой (паровой) и твердой фаз, образующихся при частичной кристаллизации р-ра, расплава, газовой фазы. Эти методы служат для разделения бинарных либо многокомпонентных смесей на фракции, обогащенные тем или иным компонентом, а иногда и на практически чистые компоненты. По сравнению с др. методами разделения смесей (напр., ректификацией) К. м. обладают существ. преимуществами: низкими рабочими т-рами, малыми энергетич. затратами, более высокой (во мн. случаях) эффективностью. Это позволяет разделять смеси термолабильных и близкокипящих (в т. ч. изомеров) компонентов, азеотропные смеси.

Методы разделения смесей широко применяют в пром-сти для очистки в-в, концентрирования жидких пищ. продуктов (напр., соков), обессоливания и очистки воды, при комплексной переработке сырья (см. *Безотходные производства*) и т. п.

Теоретически возможная степень разделения при кристаллизации определяется видом *диаграммы состояния* в системе твердое тело – жидкость (газ). Равновесие типичных бинарных смесей, образующих твердые р-ры (напр., система бензол – тиофен), изображают на этой диаграмме в координатах т-ра – состав (рис. 1). При охлаждении исходной смеси с концентрацией $x_и$ и т-рой $t_и$ (точка N) до т-ры $t_ф$, при к-рой осуществляется фракционирование, равновесные концентрации компонентов в твердой (кристаллич. продукт) и жидкой (маточный р-р) фазах будут соотв. $x_к$ и $x_м$, $t_л$ и $t_с$ – т-ры соотв. начала (т-ра ликвидуса) и конца (т-ра солидуса) кристаллизации. В этом случае равновесный коэф. разделения (отношение концентраций компонентов в равновесных фазах) находится по ур-нию:

$$\alpha_0 = [x_к(1 - x_м)]/[x_м(1 - x_к)]. \qquad (1)$$

На практике, однако, равновесие обычно не достигается, т. к. на степень разделения оказывают влияние скорость кристаллизации, интенсивность перемешивания р-ра или расплава, величина захвата маточной жидкости кристаллами, концентрация смеси и др. Поэтому концентрация осн.

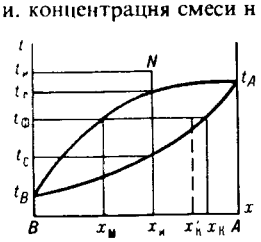


Рис. 1. Диаграмма т-ра состав для бинарных смесей, образующих твердые р-ры.

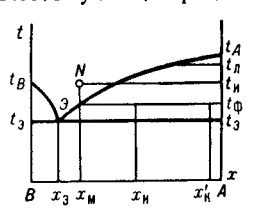


Рис. 2. Диаграмма т-ра состав для эвтектич. смесей.

компонента в образующихся кристаллах $x'_к$ всегда (при $\alpha_0 > 1$) меньше равновесного значения $x_к$, и реальный, или эффективный, коэф. разделения составляет:

$$\alpha_э = [x'_к(1 - x_м)]/[x_м(1 - x'_к)]. \qquad (2)$$

Если содержание осн. компонента значительно превышает концентрации остальных компонентов (в таких случаях они являются примесями), процесс разделения наз. **очисткой**, и ур-ние (1) упрощается: $\alpha_0 = x_к/x_м$. При $\alpha_0 > 1$ примесь концентрируется в кристаллах, при $\alpha_0 < 1$ – в маточной жидкости. Отношение концентраций примеси в кристаллич. продукте и маточной жидкости наз. коэф. распределения.

Большинство в-в образует между собой т. наз. эвтектич. смеси, компоненты к-рых в твердом состоянии практически взаимно нерастворимы (напр., смесь нафталин – фенантрен). При кристаллизации такой смеси (рис. 2) в виде кристаллов должен выделяться практически чистый компонент A ($x_к \to 1$). В реальных условиях кристаллы, полученные после отделения от маточного р-ра, имеют концентрацию ниже равновесной ($x'_к < 1$), однако осн. компонент м. б. выделен в достаточно чистом виде. Поскольку составы твердой и жидкой фаз в эвтектич. точке Э ($t_э$ – эвтектич. т-ра) равны, разделить смесь состава $x_э$ на чистые компоненты обычной кристаллизацией не удается. Для этого используют кристаллизацию в присут. вспомогат. в-в (см. ниже) или сочетают К. м. с иными методами разделения смесей.

Фракционная кристаллизация

Различают след. виды фракционной кристаллизации: массовую, на охлаждаемых пов-стях, направленную, зонную плавку.

Массовая кристаллизация. Метод состоит в одновременном получении большого кол-ва кристаллов во всем объеме аппарата. В пром-сти реализовано неск. вариантов массовой кристаллизации, к-рую осуществляют в периодически или непрерывно действующих аппаратах: емкостных, снабженных наружными охлаждающими рубашками либо внутр. змеевиками и часто перемешивающими устройствами; трубчатых, скребковых, дисковых, шнековых и др. Из-за отсутствия методики расчета параметр $\alpha_э$ при массовой кристаллизации находят экспериментально.

Кристаллизация с теплопередачей через стенку. В случае расплавов процесс проводят их охлаждением. При кристаллизации р-ров выбор режима процесса определяется гл. обр. характером зависимости р-римости в-в от т-ры. Если р-римость в-ва мало изменяется с изменением т-ры (напр., NaCl в воде), кристаллизацию осуществляют частичным или практически полным выпариванием насыщ. р-ра при постоянной т-ре (изотермич. кристаллизация). В-ва, р-римость к-рых сильно зависит от т-ры (напр., KNO_3 в воде), кристаллизуют охлаждением горячих р-ров, при этом исходное кол-во р-рителя, к-рый содержится в маточной жидкости, в системе не изменяется (изогидрич. кристаллизация). Образовавшиеся кристаллы в зависимости от их св-в, формы и условий проведения процесса захватывают разл. кол-во маточного р-ра. Содержание его в твердой фазе в виде включений в порах, трещинах и полостях существенно зависит от способа разделения кристаллов и маточной жидкости. Так, при отделении кристаллов на барабанном вакуум-фильтре концентрация в них маточного р-ра составляет 10–30%, на фильтрующей центрифуге – 3–10%.

Осн. достоинства процесса: высокая производительность, отсутствие контакта разделяемой смеси и хладагента, простота аппаратурного оформления; недостатки: сравнительно невысокие коэф. теплопередачи, инкрустация пов-стей охлаждения, большой захват маточной жидкости кристаллами, необходимость установки дополнит. оборудования для разделения твердой и жидкой фаз, недостаточно высокий выход кристаллич. продукта. Примеры применения: получение хлоридов K и Na из сильвинита, разделение изомеров ксилола.

Контактная кристаллизация. Процесс осуществляют при непосредственном контакте р-ра или расплава с разл. хладагентами. В качестве последних используют охлажденные жидкости (обычно вода либо водные р-ры минер. солей), не смешивающиеся и не взаимод. с разделяемой смесью, а также сжиженные газы (напр., бутан), к-рые при смешении с ней испаряются. Осн. достоинства процесса: интенсификация теплообмена, более высокая скорость в отличие от кристаллизации с теплопередачей через стенку, высокий выход кристаллич. продукта, простота аппаратурного оформления; недостатки: необходимость отделения хладагента от маточного р-ра, возможность загрязнения целевого продукта. Примеры применения:

очистка сырого бензола, разделение смесей нафталина с бензолом, толуолом или β-метилнафталнном, опреснение морской воды.

Кристаллизация иа охлаждаемых поверхиостях. Особенность метода заключается в том, что т-ра разделяемой смеси постоянно немного превышает т-ру начала кристаллизации. Поэтому зарождение н рост крнсталлов происходят не во всем объеме аппарата, как при массовой кристаллизации, а только на его охлаждаемых пов-стях. Различают кристаллизацию на неподвнжных и подвнжных пов-стях и пленочную.

Кристаллизацня на неподвижных пов-стях. Процесс проводят в аппаратах периодич. действия, где охлаждающимн элементами обычно служат гладкне илн ребристые трубы лнбо змеевнки. Исходную смесь подают в аппарат н весьма долго выдерживают в нем, пока на охлаждаемых пов-стях не образуется довольно большой слой кристаллов. Затем маточную жндкость сливают, а кристаллы выводят из аппарата. Осн. достоинства: отсутствне стадии отделения кристаллич. фазы от маточного р-ра (это преимущество отличает и др. варианты данного процесса от массовой кристаллизации), простота аппаратурного оформления; недостаткн: большая продолжнтельность процесса, значит. захват маточной жидкости кристалламн. Прнмеры применення: разделенне изомеров нитрохлорбензола, нафталина и бензойной к-ты.

Кристаллизация на подвижных пов-стях. Процесс осуществляют в аппаратах, снабженных охлаждаемымн вращающимися барабанамн. Горячая исходная смесь поступает в ванну кристаллизатора, в к-рую погружен барабан. Образующийся на его пов-стн кристаллич. слой срезается спец. ножом. Осн. достоинства процесса: высокие интенсивность теплообмена н производительность, возможность реализации непрерывного варнанта; недостаток – невозможность в ряде случаев достиженння высокой степени фракционированння (т. к. вся маточная жидкость, захватываемая барабаном, переходнт в кристаллич. фазу). Эффективность разделения можно повысить внеш. обогревом и отжимом посредством спец. валиков поднимающегося на барабане слоя кристаллов. Примеры применения: разделение смесей β-метилнафталина с α-метилнафталином, нафталина с дифенилом.

Пленочная кристаллизация. Процесс проводят в вертикальиом кожухотрубчатом теплообменнике, снабженном спец. оросит. устройством. С его помощью исходная смесь равномерно распределяется по внутр. пов-сти всех труб и стекает по их стенкам в виде тонкой пленки. В межтрубное пространство кристаллизатора подается охлаждающая жидкость. При охлаждении начннается частнчная кристаллизацня смесн, н внутр. пов-сть труб покрывается ровным слоем кристаллов. По достиженни заданной толщны слоя подача разделяемой смеси прекращается, в межтрубное пространство поступает греющий агент (напр., вода или водяной пар), происходит выплавление кристаллнч. фазы. В случае бинарных смесей в оптим. условиях (при плоском фронте кристаллизации) параметр $\alpha_э$ можно рассчитать по ур-нию (прн $x_н \ll 1$):

$$\alpha_э = \alpha_o/[\alpha_o + (1-\alpha_o)\exp(-v\delta_D/D)], \qquad (3)$$

где v – линейная скорость кристаллизации, δ_D – толщина диффузионного пограничного слоя, D – коэф. диффузии примеси в жидкой фазе.

Осн. достоинства процесса: возможность достижения $\alpha_э$, близких к α_o, высокая производительность, возможность полной автоматизации; недостаткн: чувствнтельность к равномерности орошения по всем трубам, значит. металлоемкость и относит. сложность технол. оборудования. Прнмеры прнменения: разделенне и очистка в-в в произ-вах капролактама, фенола, нитро- и хлорароматич. соединений, концентрирование водных р-ров *вымораживанием* н др.

Направленная кристаллизация. Процесс обычно осуществляют в горнзонтальных или вертикальных (рнс. 3) контейнерах, выполненных из термостойкого стекла, кварца, керамики, фторопласта либо графита. Контейнеры, в к-рые загружены образцы очищаемого в-ва, медленно движутся из зоны нагревания в зону охлаждения, на границе к-рых происходит крнсталлизацня. Фронт кристаллнзации при нитенсивном перемешиванин жидкой фазы постепенно перемещается от одного конца расплавленного образца к другому вследствне принудительного (обычно с помощью мех. привода) движения контейнера. Прн этом примеси, содержащиеся в в-ве, перераспределяются по длине кристаллизующегося образца. Если фронт кристаллизации близок к плоскому, значение $\alpha_э$ можно рассчнтать по ур-нию (2). Если параметр $\alpha_э$ не зависит от концентрации примеси и в ходе процесса остается постоянным, изменение состава по длнне образца определяется выраженнем:

$$x_к = x_н \alpha_э (1-g)^{\alpha_э - 1}, \qquad (4)$$

где g – доля закристаллизовавшегося образца.

По окончанин кристаллизацнн часть образца, обогащенную примесями, отделяют, а остальное кол-во переплавляют. С целью увеличення степени очисткн процесс иногда многократно повторяют. Осн. достоннства: обеспечение глубокой очнстки в-в, возможность очнсткн как высокоплавкнх, так и низкоплавких соединенй; недостатки: значит. потери в-ва в случае повторения кристаллизации из-за необходимостн каждый раз отделять загрязненную часть образца, большая продолжнтельность процесса, низкая производительность, высокая стоимость разделения. К направленной кристаллизации прнбегают, как правило, для получения небольших кол-в в-в высокой чистоты в случае невозможности использования др. К. м. (в частности, зонной плавкн), напр. прн очистке металлов (Tl, Sb) и орг. соединений, а также для выращивания монокристаллов (GaAs, InP, LiF, стильбен).

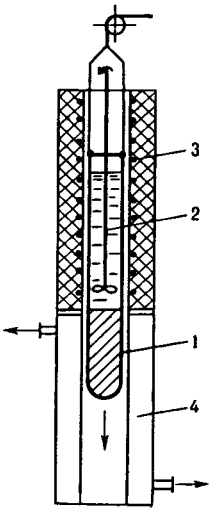


Рис. 3. Устаиовка для направленной кристаллизации: 1 – контейнер; 2 – мешалка; 3, 4 – секции соотв. нагревания и охлаждения.

Зоииая плавка (зонная перекристаллизация). Процесс проводят путем медленного перемещения вдоль твердого удлиненного образца (слитка) узкой расплавленной зоны, создаваемой спец. нагревателями (рис. 4). При этом в отлнчие от направленной кристаллизации образуются две подвижные межфазные границы: на одной происходит плавление, на другой – кристаллизация. В результате после одного прохода расплавленной зоны примесь в образце пере-

Рис. 4. Схема зонной плавки: 1 контейнер; 2 – исходный образец; 3 – расплавленная зона; 4 – кристаллич. фаза после очистки; 5 нагреватель; 6–7 – соотв. границы плавления и кристаллизации.

распределяется, причем наблюдаются трн участка. При $\alpha_э < 1$ концентрацня примесн на первом, среднем и третьем участках соотв. снижается, постоянна и повышается (на длине образца, равной шнрине расплавленной зоны); при $\alpha_э > 1$ наиб. концентрация примесн создается в начале образца, наименьшая – в конце его.

Для достижения высокой степенн очнстки обычно пронзводят неск. проходов расплавленной зоны. При очень большом числе проходов n обеспечнвается предельное распределенне примеси по длине образца, выражаемое экспоненциальным законом:

$$x_{n=\infty}(z) = A\exp(Bz), \quad (5)$$

где $x_{n=\infty}$ – концентрация примеси в сечении с координатой z по длине образца, A и B – постоянные, зависящие от $x_н$, $\alpha_э$, длины образца и ширины расплавленной зоны. В отличие от направленной кристаллизации повторные проходы расплавленной зоны можно осуществлять без удаления загрязненной части образца, т. к. каждый раз расплавляется лишь его узкая зона. По достижении необходимого распределения концентрации примеси вдоль образца последний извлекают из контейнера, сильно загрязненную часть его удаляют, а остальное кол-во расплавляют для гомогенизации состава. Осн. достоинство – высокая эффективность; недостатки: низкая производительность, большая продолжительность, высокая стоимость. Примеры применения: получение особо чистых в-в с содержанием примесей $10^{-7} - 10^{-9}$% (металлы – Ge, Bi, Te, полупроводники – GaP, InAs), лаб. очистка разл соед. (бензойная к-та, нафталин), выращивание монокристаллов (Si, BeO, сапфир, корунд), концентрирование микропримесей в хим. анализе, исследование диаграмм состояния. Наиб. целесообразно зонную плавку использовать для глубокой очистки в-в, предварительно очищенных др. К. м. до концентраций примесей приблизительно 1%.

Кристаллизация в присутствии вспомогательных веществ

Разделение смесей методами фракционной кристаллизации иногда невозможно или затруднено. В таких случаях фракционирование проводят, добавляя в р-р или расплав спец. вспомогат. в-ва. Различают аддуктивную и экстрактивную кристаллизацию.

Аддуктивная кристаллизация. Метод основан на способности одного или неск. компонентов разделяемой смеси образовывать с к.-л. дополнительно вводимым в-вом мол. комплексы либо *клатраты* (канальные, клеточные). Получаемая при этом кристаллич. фаза распадается при нагр. на индивидуальные компоненты.

Склонность ряда в-в к образованию мол. соед. при кристаллизации используют в осн. для фракционирования нек-рых смесей орг. в-в. Так, для выделения *п*-ксилола из его смеси с изомерами в расплав вводят CCl_4 или $SbBr_3$, образующие с *п*-ксилолом мол. соед., но не взаимодействующие с *м*- и *о*-ксилолами. В качестве клатратообразующих в-в применяют карбамид, гидрохинон, металлоорг. соед и др. Напр., способность карбамида образовывать комплексы с углеводородами и их производными широко используют для выделения парафинов из нефтепродуктов (см *Депарафинизация*) Смеси неорг. соед. часто разделяют с помощью гидрохинона, к-рый даст устойчивые клатраты, напр , с SO_2, O_2, HCl, H_2S, а также с благородными газами (Ar, Kr, Xe) Для фракционирования смесей ароматич. соед., в частности для извлечения бензола, применяют комплекс $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \ C_6H_6$ Нек-рые газы (пропан, хладоны) и низкокипящие жидкости образуют кристаллич комплексы с водой (см *Газовые гидраты*) при т-рах, значительно превышающих т-ру ее замерзания. Это используют, напр., для опреснения морской воды.

Аддуктивная кристаллизация обычно проводится в емкостных аппаратах для массовой кристаллизации и включает след. стадии: смешение разделяемой смеси со вспомогат. в-вом, образование кристаллич. осадка, отделение его от маточника, промывку осадка и его разложение, отделение продукта от вспомогат. в-ва. Недостатки: высокие уд. расход (10–20 кг на 1 кг кристаллич. продукта) и стоимость вспомогат в-в, большое число стадий

Экстрактивная кристаллизация Сущность метода заключается в изменении фазового равновесия в разделяемой системе при введении в нее вспомогат. в-в. Процесс осуществляют в обычной кристаллизац. аппаратуре в двух вариантах: по одному из них дополнит. компонентом служит р-ритель, образующий с исходной смесью гомог. р-р, по другому экстрагент, растворяющий примесн, но не смешивающийся с осн компонентом. В первом случае принципиальная технол. схема включает след. стадии: разделение, напр., бинарной смесн массовой кристаллизацией на один чистый компонент и первый маточник, смешенне последнего с вспомогат. в-вом, кристаллизацию тройной смеси с выделением др. чистого компонента, регенерацию р-рителя из второго маточника, смешение остатка, содержащего нек-рые кол-ва обоих компонентов, с исходной смесью. Во втором случае в результате смешения разделяемой системы с экстрагентом образуется гетерог. смесь и возникают два слоя: один содержит очищенный продукт, другой – преим. нежелательные примеси и экстрагент. При этом разделение исходиой смеси осуществляется за счет суммарного эффекта экстракции и крнсталлизации. Процесс имеет такие же недостатки, как и аддуктивная кристаллизация.

Экстрактивную кристаллизацию применяют для фракционирования смесей, образующих эвтектики (напр., смесь *м*- и *п*-ксилолов, р-ритель – *н*-гептан) и мол. комплексы (напр., смесь *м*- и *п*-крезолов, р-рнтель – уксусная к-та). Довольно часто экстрактивную кристаллизацию сочетают с массовой и направленной кристаллизацией, а также с зонной плавкой, что значительно повышает эффективность очистки в-в с помощью указанных методов. Так, экстрактивную зонную перекристаллнзацию с р-рителями (бензол, нафталин) используют для очистки насыщ. углеводородов и полистирола, экстрактивные направленную кристаллизацию и зонную плавку с экстрагентами – для очистки металлов (вспомогат. в-ва – легкоплавкие металлы, соли, оксиды) и разнообразных орг. в-в (экстрагенты – те же, что и при *экстракции жидкостной*, напр. трибутилфосфат, нафтеновые к-ты, алкилфенолы, первичные и вторичные амины).

Фракционные плавление и сублимация

Фракционное плавление. Деление методов разделения смесей на фракционные крнсталлизацию и плавление условно, т. к. эти методы обычно взаимосвязаны. Рассматриваемый процесс проводят путем частичного медленного выплавления предварительно закристаллизованного расплава в аппаратах с внутр. теплообменными устройствами, камерах «потения», трубчатых (в т. ч. пленочных) и др. При этом разделение может происходить в одном или иеск. аппаратах. В первом случае исходная смесь сначала охлаждается до полного или частичного затвердевания. Далее образовавшаяся кристаллич. фаза медленно нагревается, причем часть ее (преим. низкоплавкнй компонент) переходит в жидкое состоянне, отделяется от кристаллов и свободно стекает Оставшаяся часть твердой фазы (обогащенная высокоплавким компонеитом) при быстром нагреве полностью расплавляется и отводится из аппарата в виде конечного продукта. Во втором случае расплав предварительно полностью отверждается на барабанном или ленточном кристаллизаторе, затем кристаллич. масса медленно нагревается в спец. аппарате, частично расплавляясь. Полученную суспензию обычно выдерживают в течение определенного времени при т-ре выше $t_с$ и далее подвергают фильтрованию. После отделения жидкости остается кристаллнч. продукт, обогащенный высокоплавким компонентом.

Оси. достоинство процесса – возможность сочетания преимуществ фракциоиной кристаллизации и плавления, высокая производительность; недостаток – невозможность эффективного разделення смесей, образующих твердые р-ры. Прнмеры примеиения: отделение парафиина от иефтяных масел, очистка сырого бензола от примесей (в частности, серосодержащих), очистка восков, выделенне нафталина из его фракций и др.

Фракционная сублимация. Метод состоит в частичном испарении твердой исходной смеси Сублимацня неразрывно связана с кристаллизацией из газовой фазы – десублимацией, при к-рой зарождение и рост кристаллов происходят во всем объеме аппарата или только на его охлаждаемых пов-стях. Установка для сублимации (рис. 5) состоит из бункера, куда поступает разделяемая смесь, сублиматора и вспомогат. емкостей. Сублиматор - труба с вращающимся шнеком,

перемещающим смесь из левой секции аппарата, к-рая обогревается электрич. током, в правую, снабженную охлаждающим устройством. Т. обр., на пути от места загрузки примерно до середины сублиматора твердая смесь частично испаряется. В правой секции из газовой фазы конденсируется готовый продукт, к-рый срезается шнеком со стенок аппарата и направляется в спец. сборник; оставшаяся после сублимации масса выгружается в емкость для отвала.

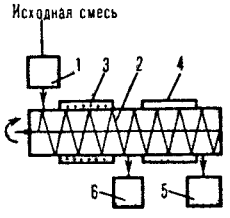


Рис. 5. Установка для сублимации: 1 - бункер; 2 - сублиматор с обогреваемой электрич. током (3) и охлаждаемой (4) секциями; 5, 6 - сборники соотв. готового продукта и отвала.

Осн. достоинство - большая эффективность разделения (как правило, для систем твердое тело - газ она всегда выше, чем для систем твердое тело - жидкость); недостаток - значительно бо́льшие по сравнению с фракционными кристаллизацией и плавлением затраты энергии. Примеры применения: очистка от примесей промежут. продуктов в произ-вах красителей (антрахинона, бензантрона, 2-метилантрахинона и др.), очистка терефталевой и бензойной к-т (фракционная десублимация). По аналогии с противоточной кристаллизацией (см. ниже) перспективно использование противоточной сублимации с непрерывным массообменом между кристаллами и паровой фазой (напр., разделение систем Zr—Hf, антрацен - карбазол, очистка $AlCl_3$).

Многократная перекристаллизация

Методы однократных кристаллизации и плавления часто не обеспечивают требуемой степени разделения смесей или достаточного выхода целевого компонента. Для улучшения этих показателей применяют многократную перекристаллизацию р-ров или расплавов, что дает возможность получать целевые продукты с содержанием осн. в-ва 99% и более.

Один из вариантов многократной перекристаллизации - дробная кристаллизация, осуществляемая только из р-ров. По этому методу исходную смесь разделяют путем массовой кристаллизации на две фракции - кристаллич. фазу и маточную жидкость; каждую из них делят на две новые фракции (соотв. добавлением к кристаллам свежего р-рителя с повторной кристаллизацией и выпариванием маточника). Такое дробление продолжают до тех пор, пока не достигают необходимой степени разделения. Условие построения рациональной технол. схемы - требование минимума числа фракций при заданном числе ступеней (кристаллизаторов). Для этого процесс проводят таким образом, чтобы отдельные промежут. фракции имели одинаковые составы и могли быть объединены. Осн. достоинство процесса - возможность разделения смесей неск. компонентов с близкими физ.-хим. св-вами (напр., смесей Zr и Hf или РЗЭ); недостатки: низкая производительность, большое число стадий.

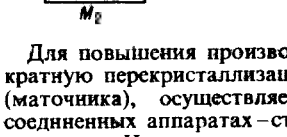


Рис. 6. Схема многократной перекристаллизации.

Для повышения производительности используют многократную перекристаллизацию с рециркуляцией кристаллов (маточника), осуществляемой в неск. последовательно соединенных аппаратах - ступенях (рис. 6). Исходная эвтектич. смесь *И* подается в ступень 1, где образуются кристаллы K_1; последние после отделения от маточника M_1 расплавляются и поступают на кристаллизацию в ступень 2, а выделившиеся в ней кристаллы K_2 - в ступень 3. Маточники M_2 и M_3 направляются на вход в предыдущие ступени, а продукт *П* выводится из ступени 3. Для разделения смесей, образующих твердые р-ры, на индивидуальные компоненты применяют многократную перекристаллизацию с противотоком маточной жидкости и твердой фазы и возвратом части готового продукта. Осн. достоинство многократной перекристаллизации - возможность достижения высоких степеней очистки; недостаток - большая продолжительность.

Противоточная кристаллизация с непрерывным массообменом. Многократная перекристаллизация с противоточным движением кристаллич. фазы и маточного р-ра м. б. осуществлена в одном аппарате с непрерывным межфазным массообменом. По принципу действия противоточные кристаллизаторы аналогичны насадочным ректификац. колоннам (см. *Насадочные аппараты*). Кристаллы, образующиеся при охлаждении в верх. части шнекового кристаллизатора (рис. 7), перемещаются в ниж. часть аппарата, где они плавятся, и расплав поднимается вверх навстречу кристаллам. Исходная смесь с концентрацией $x_и$ подается в среднюю часть кристаллизатора, высокоплавкий продукт с концентрацией $x_п$ выводится снизу, а низкоплавкий с концентрацией $x_в$ - сверху. В лаб. шнековых аппаратах и пустотелых колоннах с транспортом кристаллов под действием силы тяжести, диаметр к-рых не превышает 30 см, высокие степени разделения достигаются даже в случае смесей, образующих твердые р-ры (системы бензол - тиофен и *п*-дихлорбензол - *п*-дибромбензол удалось разделить на практически чистые компоненты). С увеличением диаметра колонн эффективность фракционирования снижается вследствие продольного перемешивания, каналообразования и слипания кристаллов.

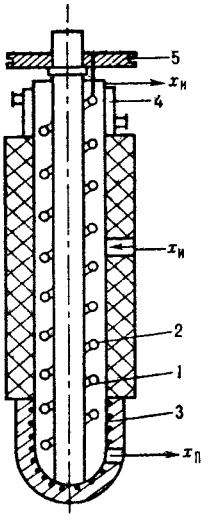


Рис. 7. Колонный шнековый кристаллизатор: 1 корпус; 2 шнек; 3, 4 - секции соотв. нагревания и охлаждения; 5 - привод.

В пром. практике для очистки смесей (напр., изомеров дихлорбензола) наиб. распространены комбинир. установки, к-рые состоят из двух-трех охлаждаемых горизонтальных шнековых кристаллизаторов диаметром до 2 м и вертикальной очистной колонны с гравитац. перемещением кристаллов. На таких установках расход энергии не превышает 5–10% от энергетич. затрат на ректификац. установках. Макс. пропускной способностью обладают *пульсационные аппараты* колонного типа, в к-рых с помощью спец. устройства интенсифицируется межфазный массообмен. Осн. достоинства противоточной кристаллизации по сравнению с др. методами: наиб. эффективность разделения, высокая производительность; недостаток - сложность аппаратурного оформления.

Лит.: Пфанн В., Зонная плавка, 2 изд., пер. с англ., М., 1970; Вигдорович В. Н., Совершенствование зонной перекристаллизации, М., 1974; Гельперин Н. И., Носов Г. А., Основы техники кристаллизации расплавов, М., 1975; Девятых Г. Г., Еллиев Ю. Е., Введение в теорию глубокой очистки веществ, М., 1981; Гельперин Н. И., Основные процессы и аппараты химической технологии, кн. 2, М., 1981, с. 678-726; Пап Л., Концентрирование вымораживанием, пер. с венг., М., 1982; Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д., Массовая кристаллизация из растворов, Л., 1984; Гельперин Н. И., Носов Г. А., Основы техники фракционной кристаллизации, М., 1986.

В. А. Малосов, С. К. Мясников.

КРИСТАЛЛИЗА́ЦИЯ, переход в-ва из газообразного (парообразного), жидкого или твердого аморфного состояния в кристаллическое, а также из одного кристаллич. состояния в другое (рекристаллизация, или вторичная К.); фазовый переход первого рода. К. из жидкой или газовой фазы - экзотермич. процесс, при к-ром выделяется теплота фазового перехода, или теплота К.; при этом изменение энтропии в

большинстве случаев составляет [в Дж/(моль·К)]: для простых в-в 5–12, для неорг. соед. 20–30, для орг. соед. 40–60. Рекристаллизация может протекать с выделением либо поглощением теплоты. В пром-сти и лаб. практике К. используют для получения продуктов с заданными составом, содержанием примесей, размерами, формой и дефектностью кристаллов (см. *Дефекты, Кристаллическая структура, Кристаллы*), а также для фракционного разделения смесей (см. *Кристаллизационные методы разделения смесей*), выращивания монокристаллов и др.

Физико-химические основы процесса. Условия, при к-рых возможна К., определяются видом *диаграммы состояния*. Чтобы К. протекала с конечной скоростью, исходную фазу необходимо переохладить (перегреть), пересытить кристаллизующимся в-вом или внести во внеш. поле, снижающее р-римость кристаллизующейся фазы. В переохлажденной (перегретой) либо пересыщенной фазе происходит *зарождение новой фазы* – образуются центры К., к-рые превращ. в кристаллы и растут, как правило, изменяя форму, содержание примесей и дефектность. Центры К. возникают гомогенно в объеме начальной фазы и гетерогенно на пов-стях посторонних твердых частиц (первичное зародышеобразование), а также вблизи пов-сти ранее сформировавшихся кристаллов новой фазы (вторичное зародышеобразование). Общее число центров К., возникших в единице объема р-ра или расплава в 1 с, или суммарную интенсивность их первичного и вторичного образования, находят по ф-ле:

$$I_ц = \alpha \exp\left[-\frac{1}{KT}\left(\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(\Delta\mu)^2} + E_{акт}\right)\right] + I_{вт}, \qquad (1)$$

где α – кинетич. коэф. первичного зародышеобразования, к-рый рассматривают в рамках кинетич. теории образования новой фазы; R – газовая постоянная; T – т-ра К.; γ – уд. поверхностная своб. энергия кристаллов; V_m молярный объем новой фазы; $\Delta\mu = \Delta HS$ и $S = (T_0 - T)/T_0$ для расплавов, $\Delta\mu = RT\ln(S+1)$ и $S = (c - c_0)/c_0$ для р-ров; ΔH – энтальпия К.; c – концентрация кристаллизующегося в-ва; T_0 и c_0 – соотв. т-ра плавления в-ва и концентрация насыщ. р-ра; $E_{акт}$ – энергия активации перехода молекул из среды в центры К.; $I_{вт}$ – интенсивность вторичного зародышеобразования в объеме начальной фазы. Для измерения α, $E_{акт}$ и $I_{вт}$ находят зависимость интенсивности образования центров К. от т-ры, пересыщения и концентрации посторонних твердых частиц.

Величина $I_ц$ проходит через один или неск. максимумов (рис. 1) с возрастанием переохлаждения (пересыщения) и увеличивается при мех. воздействиях (перемешивание, ультразвук) или под влиянием ионизирующего излучения. При росте кристаллов сначала кристаллизующееся в-во адсорбируется на пов-сти сформировавшегося кристаллика, а затем встраивается в его кристаллич. решетку: при сильном переохлаждении равновероятно на любом участке пов-сти (нормальный рост), при слабом – слоями тангенциально на ступенях, образованных винтовыми дислокациями или двухмерными зародышами (послойный рост). Если переохлаждение ниже нек-рого значения, наз. пределом морфологич. устойчивости, нормально растущий кристалл повторяет форму (обычно округлую) теплового либо концентрац. поля вокруг него, а послойно растущий кристалл имеет форму многогранника. При превышении указанного предела растут древовидные кристаллы (дендриты).

Рис. 1. Зависимость скорости зародышеобразования от переохлаждения расплава InSb: 1 расплав массой 16 г перегревался в кварцевом тигле на 15 К выше т-ры плавления в течение 9 мин и затем охлаждался со скоростью 1 град/мин; 2 то же, на 55 К в течение 20 с.

Количественно рост кристаллов характеризуют линейной скоростью, равной скорости перемещения их пов-сти в нормальном к ней направлении. В пром-сти используют эффективную линейную скорость роста (увеличение в 1 с раднуса шара, объем к-рого равен объему кристалла): $I_{эфф} = \beta S^n \exp(E_р/RT)$, где β – кинетич. коэф. роста (10^{-5}–10^{14} м/с), n – параметр роста (обычно 1–3), $E_р$ – энергия активации роста (10–150 кДж/моль). Параметры β, n и $E_р$ находят, измеряя $I_{эфф}$ при разных т-рах и пересыщениях р-ра или переохлаждениях расплава. С увеличением переохлаждения $I_{эфф}$ проходит через максимум аналогично $I_ц$. Скорость роста может лимитироваться массо- и теплообменом кристаллов со средой (соотв. внешнедиффузионный и теплообменный режимы роста), скоростью хим. взаимод. кристаллизующегося компонента с др. компонентами среды (внешнекинетич. режим) или процессами на пов-сти кристаллов (адсорбционно-кинетич. режим). Во внешнекинетич. режиме $I_{эфф}$ возрастает с повышением концентраций реагентов и катализаторов, во внешнедиффузионном и теплообменном режимах – с увеличением интенсивности перемешивания, в адсорбционно-кинетич. режиме – с возрастанием поверхностной дефектности кристаллов и уменьшением концентрации ПАВ.

При высоких скоростях роста кристаллы приобретают значит. число неравновесных дефектов (вакансий, дислокаций и др.). При превышении предела морфологич. устойчивости в объем кристаллов попадают трехмерные включения среды, замурованные между ветвями дендритов (окклюзия). Состав кристаллов из-за окклюзии приближается к составу среды тем больше, чем выше $I_{эфф}$. При своем росте кристаллы захватывают любую присутствующую в среде примесь, причем концентрация захваченной примеси зависит от скорости роста.

Если К. происходит в р-ре и кристаллы после завершения роста продолжают контактировать со средой, то неравновесно захваченная примесь выбрасывается из кристаллов в среду, а их структура совершенствуется (структурная перекристаллизация). Одновременно в перемешиваемой среде при столкновениях кристаллов друг с другом и со стенками кристаллизатора возникают дополнит. структурные дефекты. Поэтому в системе постепенно устанавливается стационарная дефектность кристаллов, к-рая зависит от интенсивности перемешивания.

В наиб. распространенном случае образования при К. множества кристаллов (**массовая К.**) выделяющаяся фаза полидисперсна, что обусловлено неодновременностью зарождения кристаллов и флуктуациями их роста. Мелкие кристаллы более р-римы, чем крупные, поэтому при убывающем пересыщении наступает момент, когда среда, оставаясь пересыщенной относительно последних, становится насыщенной относительно мелких кристаллов. С этого момента начинаются их растворение и рост крупных кристаллов (освальдово созревание), в результате чего средний размер кристаллов возрастает, а их число уменьшается. Одновременно в перемешиваемой среде кристаллы раскалываются при соударениях и через нек-рое время приобретают стационарную дисперсность, определяемую интенсивностью мех. воздействия.

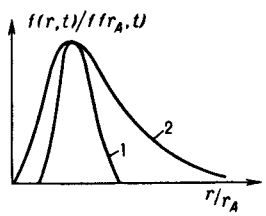


Рис. 2. Функция распределения кристаллов по размерам (обычным r и наиб. вероятным r_A) при изотермической (298 К) периодич. кристаллизации из водного р-ра в кристаллизаторе с мешалкой (число Re = $= 10^4$): 1 $BaSO_4$, исходное пересыщение $S_0 = 500$, $r_A = 7{,}6$ мкм; 2 – K_2SO_4, высаливание метанолом (1 : 1), $r_A = 1$ мкм; t время процесса.

Осн. количеств. характеристика массовой К. – ф-ция распределения кристаллов по размеру $f(r,t) = \partial N/\partial r$, где N – число кристаллов, размер к-рых меньше текущего размера r, в единице объема в момент t. Эта ф-ция часто имеет колоколообразный вид (рис. 2); восходящая ее ветвь чувствительна в осн. к зародышеобразованию, росту, раскалыванию и растворению (при созревании) кристаллов, нисходящая к

росту и образованию их агрегатов. Если среднее квадратичное отклонение размера кристаллов от среднего не превышает половины последнего, упомянутая ф-ция наз. узкой, если превышает - широкой. Изменение ф-ции $f(r,t)$ при К. описывается ур-нием:

$$\frac{\partial f}{\partial r}=\frac{\partial}{\partial r}\left[I_{эфф}\left(a\frac{\partial f}{\partial r}-f\right)\right]+\operatorname{div}\left[D_к\operatorname{grad}f-v_к\right]+I_{ar}-I_p \text{ при } I_п=$$

$$=\lim_{r\to 0}\left[I_{эфф}\left(f-a\frac{\partial f}{\partial r}\right)\right], \qquad (2)$$

где a коэф. флуктуации скорости роста кристаллов; $D_к$ и $v_к$ - соотв. коэф. диффузии и скорость перемещения кристаллов в среде; I_{ar} и I_p - соотв. интенсивность образования кристаллов данного размера за счет слипания более мелких частиц и раскалывания кристаллов.

Система ур-ний материального и теплового балансов, ур-ния (2), а также ур-ния, связывающие размеры и скорость роста кристаллов с их формой, дефектностью и содержанием примесей, - основа моделирования и расчета массовой К. и выбора оптим. условий ее реализации. Массовую К. осуществляют периодически или непрерывно. При периодич. К. охлаждают расплав или насыщ. р-р (пар), испаряют р-рнтель, добавляют высаливающие агенты (см. ниже) или смешивают порции реагентов, образующих продукционные кристаллы. При непрерывной К. в кристаллизатор вводят потоки расплава, пересыщенного р-ра либо реагентов и непрерывно отводят кристаллич. продукт.

При периодич. процессе скорость К., определяемая по ф-ле: $I_к=4\pi\rho\int_0^m dV\int_0^\infty I_{эфф}r^2fdr$, где ρ и V - соотв. плотность твердой фазы и объем системы, сначала медленно растет (период индукции), затем резко увеличивается в результате одновременного возрастания r и f и, пройдя через максимум, уменьшается (рис. 3) вследствие снижения $I_{эфф}$. В периоды индукции и увеличения скорости К. в системе преобладают зарождение и рост кристаллов, в период уменьшения скорости - их рост, агрегация и раскалывание и далее - освальдово созревание и структурная перекристаллизация. Период индукции сокращается под влиянием факторов, к-рые ускоряют зародышеобразование и рост кристаллов. Так, при охлаждении расплавов этот период с повышением интенсивности охлаждения сначала уменьшается, а затем

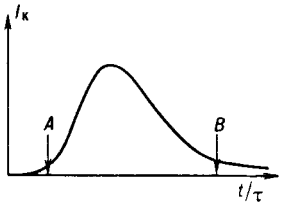


Рис. 3. Типичное изменение скорости периодич. кристаллизации: t время процесса; τ длительность периода индукции; A момент появления новой фазы, B начало стадии структурной перекристаллизации и освальдова созревания.

возрастает из-за экстремальной зависимости скоростей зарождения и роста кристаллов от переохлаждения; если темп охлаждения достаточно велик, расплав твердеет, оставаясь аморфным (см. *Стеклообразное состояние*). Для сокращения периода индукции в систему добавляют кристаллы продукта (затравку), к-рые растут, что приводит к увеличению скорости К. В результате выделения при росте кристаллов теплоты К. снижается переохлаждение и замедляется зародышеобразоваиие. При малых переохлаждениях (пересыщениях) зародыши вообще не возникают, и затравка, введенная в систему в виде единичных кристаллов, может вырасти в монокристалл, а в виде порошка - в т. наз. монодисперсный продукт с узкой ф-цией $f(r,t)$.

При непрерывной К. ф-ция $f(r,t)$ в сопоставимых условиях перемешивания шире, чем при периодич. К., что объясняется разбросом времен пребывания кристаллов в кристаллизаторах непрерывного действия. Чтобы сузить эту ф-цию, режим К. приближают к режиму идеального вытеснения, чтобы расширить к режиму идеального перемешивания (см. *Структура потоков*). При малом пересыщении системы непрерывная К. устойчива к флуктуациям внеш. условий; при высоком пересыщении его значение и размер кристаллов колеблются в ходе К.

В хим. и смежных отраслях пром-сти, а также в лабораториях преим. применяют К. из расплавов и р-ров, реже - К. из паровой и твердой фаз.

К. из расплавов используют гл. обр. для отверждения расплавленных в-в и, кроме того, для их фракционного разделения и выращивания монокристаллов. Отверждение в-в в виде отливок (блоков) осуществляют в спец. формах. В малотоннажных произ-вах (напр., реактивов) обычно применяют отдельные формы определенных размеров или конфигурации, в к-рых расплав охлаждается путем естеств. теплообмена с окружающей средой; в крупнотоннажных произ-вах (нафталина и др.) К. проводят в секционированных, трубчатых, конвейерных и иных кристаллизаторах со встроенными формами, принудительно охлаждаемыми водой, жидким NH_3, хладонами и т. п.

Для получения продуктов в виде тонких пластинок или чешуек используют непрерывно действующие ленточные, вальцевые и дисковые кристаллизаторы, где отверждение происходит значительно интенсивнее, чем в формах. В ленточном кристаллизаторе (рис. 4) исходный расплав

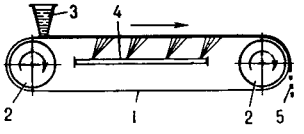


Рис 4. Ленточный кристаллизатор: 1 лента; 2 приводные барабаны; 3 питающий бункер; 4 охлаждающее устройство; 5 отвержденный продукт.

тонким слоем подается на движущуюся металлич. ленту, на к-рой он охлаждается до полного затвердевания. В вальцевом аппарате (рис. 5) продукт кристаллизуется на наружной пов-сти охлаждаемого изнутри вращающегося полого барабана (вальца), частично погруженного в ванну с расплавом; кристаллы снимаются с барабана неподвижным ножом. В дисковых аппаратах отверждение продуктов происходит на пов-стн охлаждаемых изнутри вращающихся дисков.

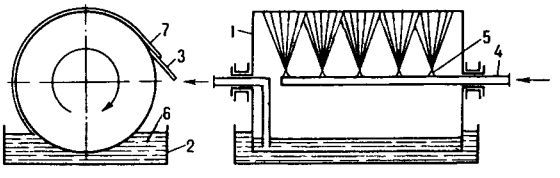


Рис. 5. Вальцевый кристаллизатор: 1 барабан; 2 ванна; 3 нож; 4 труба для подачи хладагента; 5 форсунка; 6 расплав; 7 отвержденный продукт.

При приготовлении гранулир. продуктов расплав диспергируют непосредственно в поток хладагента - газообразного, в осн. воздуха (произ-во аммиачной селитры, карбамида и др.), или жидкого, напр. воды либо масла (произ-во пластмасс, серы и т. п.) в полых башнях или аппаратах с псевдоожиженным слоем, где кристаллизуются мелкие капли расплава (см. *Гранулирование*).

К. из растворов используют преим. для выделения ценных компонентов из р-ров, а также их концентрирования (см. *Вымораживание*) и очистки в-в от примесей. В-ва, р-римость к-рых сильно зависит от т-ры (напр., KNO_3 в воде), кристаллизуют охлаждением горячих р-ров, при этом исходное кол-во р-рителя, к-рый содержится в маточной жидкости, в системе не изменяется (изогидрическая К.). В малотоннажных произ-вах применяют емкостные кристаллизаторы периодич. действия, снабженные охлаждаемыми рубашками. В таких аппаратах р-р охлаждают при

непрерывном перемешивании по определенной программе. Для предотвращения интенсивной инкрустации пов-стей охлаждения разность т-р между р-ром и хладагентом должна быть не более 8-10 °С.

В крупнотоннажных произ-вах используют, как правило, скребковые, шнековые, дисковые, барабанные и роторные кристаллизаторы непрерывного действия. Скребковые аппараты обычно состоят из неск. последовательно соединенных трубчатых секций, в каждой из к-рых имеется вал со скребками и к-рые снабжены общей или индивидуальными охлаждающими рубашками. При вращении вала скребки очищают внутр. пов-сть охлаждаемых труб от осевших на них кристаллов и способствуют транспортированию образовавшейся сгущенной суспензии из секции в секцию. В шнековых кристаллизаторах р-р перемешивают и перемещают с помощью сплошных или ленточных шнеков.

Дисковые кристаллизаторы снабжены неподвижными либо вращающимися дисками. В первом случае (рис. 6) по оси аппарата расположен приводной вал со скребками для очистки пов-стей дисков от осаждающихся кристаллов; исходный р-р подается в кристаллизатор сверху, а образующаяся суспензия последовательно проходит в пространстве между охлаждаемыми дисками и выгружается через ниж. штуцер. Во втором случае вал с дисками размещен внутри корыта или горизонтального цилиндрич. сосуда; кристаллы снимаются с пов-сти дисков неподвижными скребками.

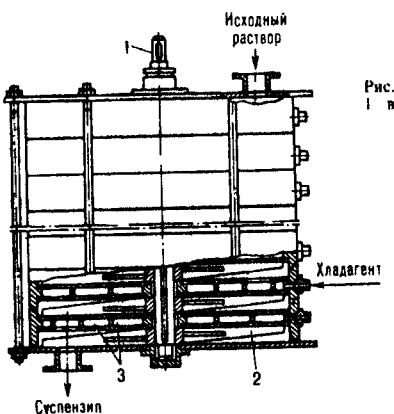


Рис. 6. Дисковый кристаллизатор: 1 вал; 2 скребок; 3 диски.

Осн. элемент барабанного кристаллизатора – полый барабан с опорными бандажами, установленный под углом 1 5° к горизонтальной оси и вращающийся с частотой 5 20 мин$^{-1}$. Р-р, охлаждаемый водяной рубашкой или воздухом (к-рый нагнетают вентилятором через внутр. полость барабана), поступает с одного его конца, а суспензия отводится с другого.

Вязкие р-ры (напр., жирных к-т) часто охлаждают в роторных кристаллизаторах – цилиндрич. аппаратах, внутри к-рых с большой скоростью вращается ротор с иожами. Последние под действием центробежной силы прижимаются к внутр. пов-сти кристаллизатора, очищая ее от осевших кристаллов. Р-р обычно подается в аппарат под избыточным давлением. Для увеличения времени пребывания в кристаллизаторе р-ра и большего его переохлаждения последовательно соединяют неск. аппаратов.

При использовании скребковых, шнековых, роторных и иногда дисковых кристаллизаторов часто образуются мелкие кристаллы (0,1-0,15 мм), что приводит к увеличению слеживаемости и адсорбц. загрязнения продукта, а также ухудшает его фильтруемость. Поэтому для укрупнения кристаллов продукта после упомянутых аппаратов устанавливают т. наз. кристаллорастворители, в к-рых концентрир. суспензия выдерживается при медленном охлаждении, что приводит к росту кристаллов до 2–3 мм.

Для получения крупнокристаллич. однородных продуктов часто применяют кристаллизаторы с псевдоожиженным слоем (рис. 7). Исходный р-р вместе с циркулирующим осветленным маточником подается насосом в теплообменник, где в результате охлаждения р-р пересыщается и поступает по циркуляц. трубе в ниж. часть кристаллорастворителя, в к-ром кристаллы поддерживаются во взвешенном состоянии восходящим потоком р-ра. К. происходит в осн. на готовых центрах кристаллизации, при этом крупные кристаллы осаждаются на дно аппарата, откуда удаляются в виде сгущенной суспензии. Осветленный маточник разделяется на две части: одна отводится из верх. части аппарата, другая подается на рециркуляцию.

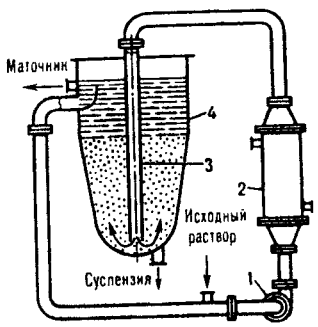


Рис. 7. Кристаллизатор с псевдоожиженным слоем: 1 насос; 2 теплообменник; 3 циркуляционная труба; 4 кристаллорастворитель

В ряде случаев К. р-ров осуществляют непосредственным смешением их с жидкими, газообразными и испаряющимися хладагентами в смесительных, барботажных, распылительных и др. аппаратах.

Если р-римость в-ва мало изменяется с изменением т-ры (напр., NaCl в воде), К. проводят частичным или практически полным испарением р-рителя путем выпаривания насыщ. р-ра при почти постоянной т-ре (изотермическая К.). По конструкции выпарные кристаллизаторы в значит. степени напоминают выпарные аппараты (см. *Выпаривание*) и могут иметь внутр. или выносную (рис. 8) греющие камеры. В таком кристаллизаторе исходный и циркулирующий р-ры, проходя через камеру, нагреваются до т-ры кипения. Образовавшаяся парожидкостная смесь поступает в сепаратор, где пар отделяется от р-ра. Кристаллы, осаждающиеся в сепараторе, вместе с маточной жидкостью направляются в спец. аппарат, в к-ром отделяются от нее и выводятся в виде конц. суспензии;

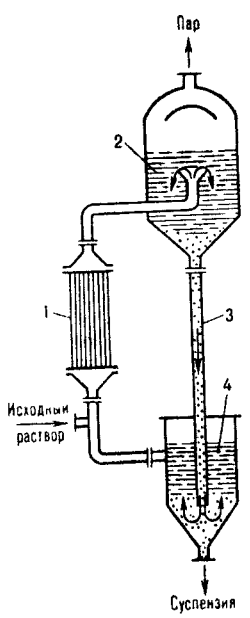


Рис. 8. Выпарной кристаллизатор. 1 выносная греющая камера; 2 сепаратор. 3 циркуляционная труба. 4 отделитель кристаллов

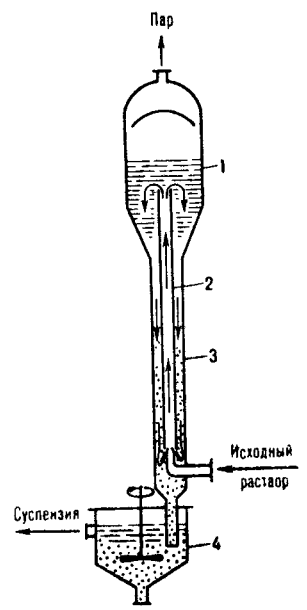


Рис. 9. Вакуум-кристаллизатор: 1 сепаратор; 2 – циркуляционная труба. 3 барометрическая труба; 4 гидрозатвор

осветленный маточник возвращается в камеру. Для предотвращения инкрустации (обрастания) пов-стей нагрева р-р должен циркулировать в кристаллизаторе с достаточно большой скоростью (до 3 м/с), что часто достигается применением осевых насосов.

При одновременном охлаждении и выпаривании р-рителя К. осуществляют в вакуум-кристаллизаторах периодич. или непрерывного действия, с принудительной либо естественной циркуляцией р-ра. Р-р охлаждается вследствие адиабатич. испарения части р-рителя при создании в таком аппарате определенного разрежения. Кол-во испаренного р-рителя обычно составляет 8–10% от общей массы р-ра. В кристаллизаторе с естеств. циркуляцией (рис. 9) исходный р-р подается в ниж. часть циркуляц. трубы и вместе с циркулирующей суспензией поднимается вверх, где в результате понижения давления вскипает. Образовавшиеся пары проходят через сепаратор и поступают в барометрич. конденсатор. Пересыщенный р-р и выделившиеся кристаллы движутся вниз по барометрич. трубе, откуда кристаллы вместе с частью маточной жидкости выводятся в гидрозатвор. Для поддержания разрежения используют вакуум-насосы или пароструйные инжекторы. В крупнотоннажных произ-вах широко распространены многокорпусные вакуум-кристаллизац. установки с числом корпусов 4–24, в к-рых глубина разрежения постепенно возрастает от первого корпуса к последнему. Вакуум-кристаллизаторы более производительны и экономичны, чем выпарные кристаллизаторы.

К. нек-рых в-в можно осуществить *высаливанием*. При выделении неорг. соед. используют орг. в-ва (напр., Na_2SO_4 кристаллизуют, добавляя к его водному р-ру метанол, этанол либо NH_3) или содержащие одинаковый ион с выделяемым соед. (напр., $FeSO_4$ кристаллизуют из травильных р-ров добавкой конц. H_2SO_4); при выделении орг. соединений – воду, водные р-ры неорг. солей и т. п. Введение в р-р в качестве высаливателей орг. в-в обычно удорожает процесс из-за сложности их регенерации.

К. из паровой фазы позволяет кристаллизовать в-ва, обладающие высоким парциальным давлением паров над твердой фазой и способные непосредственно переходить из газообразного состояния в кристаллическое (напр., иод, фталевый ангидрид). Такую К. используют для выделения ценных компонентов из парогазовых смесей, получения аэрозолей, нанесения тонких кристаллич. слоев на пов-сть разл. тел (напр., в произ-ве полупроводниковых материалов) и т. д.

К. аморфной твердой фазы и рекристаллизацию осуществляют, как правило, при т-рах, близких к т-рам плавления кристаллизуемых в-в. При этом в результате термодиффузионных процессов изменяется первичная кристаллич. структура в-ва либо происходят зарождение и рост кристаллов из аморфной фазы. Такую К. применяют для получения в-в и материалов с заданными кристаллич. структурой либо степенью кристалличности (термопластичные полимеры, стекло и др.).

Лит.: Маллин Дж. У., Кристаллизация, пер. с англ., М., 1965, Матусевич Л. Н., Кристаллизация из растворов в химической промышленности, М., 1968; Бэмфорт А. В., Промышленная кристаллизация, пер. с англ., М., 1969, Пономаренко В. Г., Ткаченко К. П., Курлянд Ю. А., Кристаллизация в псевдоожиженном слое, К., 1972, Мелихов И. В., Меркулова М. С., Сокристаллизация, М., 1975; Гельперин Н. И., Носов Г. А., Основы техники кристаллизации расплавов, М., 1975; Кидяров Б. И., Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы, Новосиб., 1979; Гельперин Н. И., Основные процессы и аппараты химической технологии, кн. 2, М., 1981, с. 678 726, Контактная кристаллизация, под ред. М. Ф. Михалева, Л., 1983; Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д., Массовая кристаллизация из растворов, Л., 1984; Гельперин Н. И., Носов Г. А., Основы техники фракционной кристаллизации, М., 1986.

И. В. Мелихов, Г. А. Носов.

КРИСТАЛЛИ́ЧЕСКАЯ СТРУКТУ́РА, расположение атомов кристаллич. в-ва в пространстве. Наиб. характерное св-во К. с. – трехмерная периодичность (см. *Кристаллическое состояние*). Обычно, говоря о К. с., подразумевают среднее во времени расположение атомных ядер (т. наз. статич. модель); более полная информация включает сведения об амплитудах и частотах колебаний атомов (динамич. модель), а также о распределении электронной плотности в межъядерном пространстве. Изучение К. с. и их связи со св-вами в-в составляет предмет *кристаллохимии*. Геом. характеристики К. с., данные о распределении электронной плотности, амплитуды колебаний атомов (точнее, среднеквадратичные смещения от положений равновесия) находят с помощью *дифракционных методов* исследования (рентгеноструктурного анализа, нейтронографии и электронографии кристаллов), частоты колебаний – методами спектроскопии (ИК, комбинац. рассеяния, неупругого рассеяния нейтроиов).

Моделирование К. с. Идеальная К. с. характеризуется бесконечной пространств. решеткой, т. е. состоит из идентичных элементарных ячеек. Последние имеют форму параллелепипедов со сторонами *a*, *b*, *c* и углами α, β, γ (параметры решетки) и соприкасаются целыми гранями. В реальных кристаллах К. с. всегда искажена *дефектами*, а также наличием пов-стн кристалла. Иногда вместо термина «К. с.» употребляют термин «кристаллич. решетка»; предпочтительнее, однако, придавать последнему иное содержание (см. *Кристаллы*).

Чтобы описать статич. модель К. с., необходимо указать ее симметрию, выражаемую одной из пространственных (федоровских) групп, параметры решетки и координаты атомных ядер в ячейке; эти данные позволяют вычислить межатомные расстояния и валентные углы. Первичная трактовка такой модели при наличии между атомами ковалентных связей состоит в том, что атомы соединяют валентными штрихами в соответствии с классич. теорией хим. строения. Межатомные расстояния указывают правильный способ проведения валентных штрихов: обычно расстояние А—В, соответствующее ковалентной связи, существенно короче, чем кратчайшее расстояние между валентно не связанными атомами А и В. Если ковалентные связи отсутствуют (превалируют ионные, металлич. или ван-дер-ваальсовы межатомные взаимод.), модель К. с. представляют в виде плотной упаковки, образованной шарами одинакового размера (простые в-ва) или шарами неск.

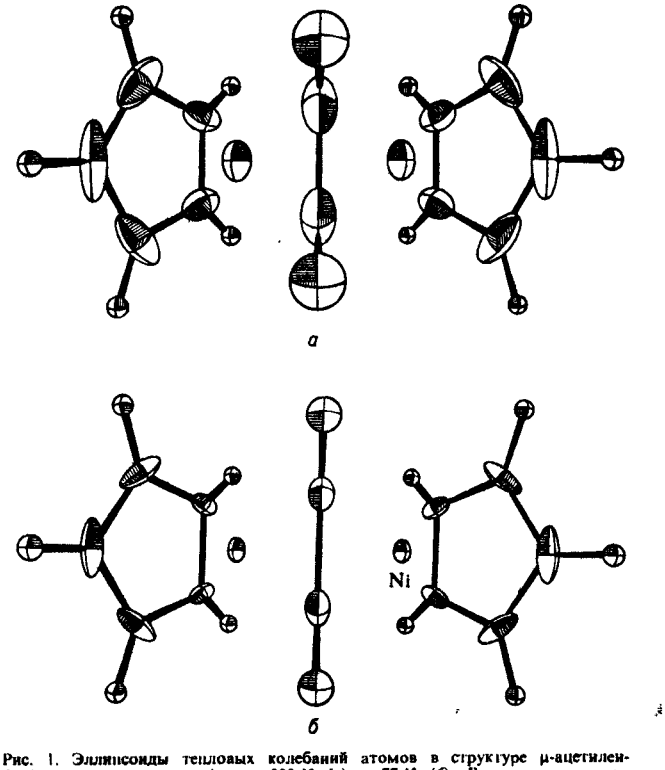


Рис. 1. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов в структуре μ-ацетилен-бис(циклопентадиенилникеля) при 300 К (*а*) и 77 К (*б*). В центре молекула ацетилена, по бокам – молекулы циклопентадиена.

сортов (напр., анионы образуют упаковку, катионы располагаются в ее пустотах).

Учет трехмерного распределения электронной плотности ρ в пространстве декартовых координат x, y, z приводит к модели К. с., согласно к-рой атомные ядра «погружены» в непрерывно распределенный с плотностью ρ электронный заряд. Совр. прецизионный рентгеноструктурный анализ позволяет экспериментально изучать особенности ф-ции $\rho(x, y, z)$ и определять изменение электронной плотности атомов в кристалле в сравнении с электронной плотностью ρ_0 валентно не связанных атомов, получаемой в результате кваитовохим. расчетов. Эти данные м. б. полезны для установления областей локализации валентных и неподеленных электронных пар, для обнаружения переноса заряда и др. особенностей строения в-в с ковалентными связями, а также в-в, в к-рых направленные межатомные взаимод. отсутствуют.

Для отражения динамики атомов в К. с. в гармонич. приближеиии атомы изображают в виде «тепловых эллипсоидов», к-рые имеют след. физ. смысл: с фиксир. вероятностью p в любой момент времени атомное ядро находится внутри или иа пов-сти такого эллипсоида (рис. 1). Направление наиб. вытянутости эллипсоида соответствует направлению, в к-ром атом совершает максимальные по амплитуде колебания, направление наиб. сжатия соответствует минимальным по размаху колебаниям. Обычно производят нормировку на вероятность $p = {}^1/_2$. При данной p размеры эллипсоидов зависят от т-ры. Чтобы количественно охарактеризовать форму и ориентацию атомных тепловых эллипсоидов, для каждого атома указывают 6 независимых компонентов симметричного тензора 2-го ранга, значения к-рых определяют по данным рентгеноструктурного исследования. Описанная динамич. модель не дает сведений о мгновенной структуре кристалла и о последоват. смене мгновенных структур. Информацию такого рода можно получить из спектров неупругого рассеяния нейтронов.

Классификация К. с. В принципе каждому кристаллич. в-ву присуща своя структура. Однако часто разные в-ва имеют К. с., одинаковые с точностью до подобия (т. наз. изоструктурность). Иногда такие в-ва способны образовывать смешанные кристаллы (см. *Изоморфизм*). С др. стороны, одно и то же хим. соед. в разных термодинамич. условиях и при разных способах получения может иметь разные К. с. (см. *Полиморфизм*). К. с. очень многообразны – от простых (напр., у алмаза) до чрезвычайно сложных (напр., у бора). Изучены К. с. неск. десятков тысяч в-в, включая белки и др. сложные прир. соед. Для неск. сотен кристаллич. в-в (как неорг., так и орг.) изучено распределение электронной плотности в кристаллах.

К. с. делят на гомодесмические (координационные) и гетеродесмические. В первых все атомы соединены одинаковыми хим. связями, образующими пространств. каркас (напр., алмаз, галогениды щелочных металлов). Для вторых характерно наличие структурных фрагментов, внутри к-рых атомы соединены наиб. прочными (чаще всего ковалентными) связями; атомы, принадлежащие разл. фрагментам, связаны существенно слабее. Фрагменты могут представлять собой конечные группировки атомов («острова»), цепи, слои, каркасы; соотв. выделяют островные, цепочечные, слоистые и каркасные К. с. Островными К. с. обладают почти все орг. соед., а также галогены, O_2, S, $(NH_4)_2SO_4$ и др. Роль островов играют молекулы (см. *Молекулярные кристаллы*) или многоатомные ионы. Цепочечную К. с. имеет, напр., одна из модификаций Se, в к-рой атомы связаны в бесконечные спирали. Слоистое строение имеют графит, BN, MoS_2 и др. Пример каркасной К. с.– кристаллы $CaTiO_3$: атомы Ti и O, соединенные ковалентными связями, образуют ажурный каркас, в полостях к-рого расположены атомы Ca. Известны К. с., в к-рых сосуществуют структурные фрагменты разных типов. Так, кристаллы комплексного соед. $N(CH_3)_4[MnCl_3]$ построены из «островов» – ионов $N(CH_3)_4$ и цепей, образованных атомами Mn, связанными мостиковыми атомами Cl.

Часто встречаются К. с. с неполной упорядоченностью, в к-рых отдельные атомы или структурные фрагменты статистически занимают неск. возможных положеиий (напр., статистич. наложение слоев в CdI_2). В нек-рых К. с. при достаточно высокой т-ре отдельные группы атомов или даже целые молекулы находятся в состоянии почти свободного или заторможенного вращения.

По характеру связи между атомами или структурными фрагментами различают *ковалентные кристаллы, ионные кристаллы, металлические кристаллы* и ваи-дер-ваальсовы кристаллы. Последняя группа включает, в частиости, молекулярные кристаллы. Это деление (как и деление хим. связи на типы) условно, одиако типичные представители разных групп резко различаются по св-вам, иапр. по энергии структуры (энергия, необходимая для разъедииения твердого тела на отдельные атомы, ионы или молекулы, отиесенная к 1 молю кристаллич. в-ва).Так, для ковалентных кристаллов SiC эиергия структуры 1180 кДж/моль, для ионных NaCl 752 кДж/моль, для металлич. Na 108 кДж/моль, для мол. кристаллов CH_4 10 кДж/моль.

Важные характеристики К. с. – координац. числа K и координац. многогранники (полиэдры) атомов, из к-рых она состоит. Так, в структурах алмаза и сфалерита ZnS (рис. 2) для всех атомов $K = 4$ (координац. полиэдр – тетраэдр), в структуре NaCl $K = 6$ (октаэдр), в структуре CaF_2 $K_{Ca} = 8$ (куб), $K_F = 4$ (тетраэдр).

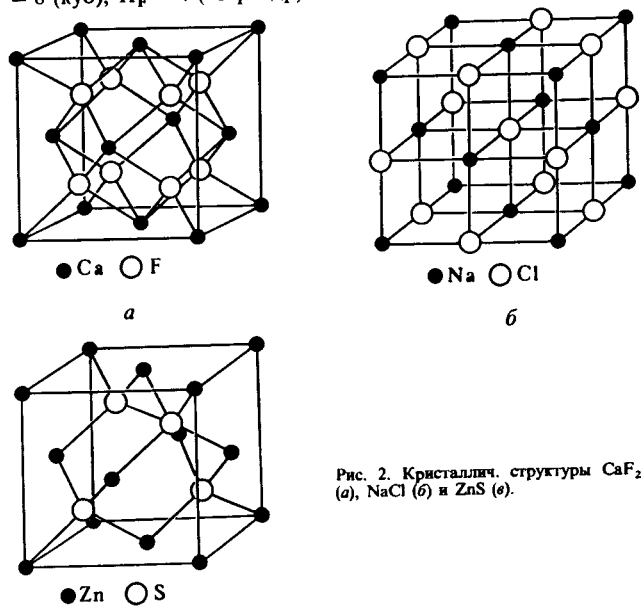


Рис. 2. Кристаллич. структуры CaF_2 (*а*), NaCl (*б*) и ZnS (*в*).

Зависимость свойств веществ от К. с. делает изучение К. с. важным в практич. отношении. Так, слоистые кристаллы графита, галогенидов Cd, MoS_2 способны легко раскалываться по плоскостям, к-рые параллельны слоям; на этом св-ве осиовано использование этих в-в в качестве твердых смазок. Небольшое смещение атомов Ba и Ti из центров координац. полиэдров в кристаллах $BaTiO_3$ приводит к возникновению у этого в-ва сегнетоэлектрич. св-в.

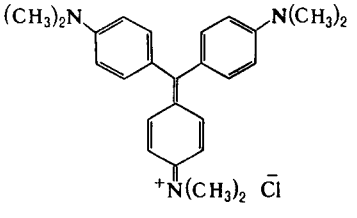
Яркий пример зависимости св-в от строения дают *цеолиты*, К. с. к-рых содержат более или менее обширные полости с окнами, образованными в результате сцепления через общие вершины кремнекислородных и алюмокислородных тетраэдров SiO_4 и AlO_4. В результате кристаллы цеолитов избирательно поглощают более или менее крупные молекулы, их К. с. способна играть роль «мол. сита».

Так, шабазит $Na[AlSi_2O_6]\cdot 3H_2O$ (в прир. минерале Na частично заменен на Ca), в К. с. к-рого присутствуют окна из 6 и 8 сцепленных тетраэдров, поглощает молекулы *н*-октана, но не изооктана, что позволяет выделить из бензина изооктановую фракцию. Структура цеолитов во многом определяет также их каталитич. св-ва.

Лит. см. при статьях *Кристаллохимия, Кристаллы.* *П. М. Зоркий.*

КРИСТАЛЛИ́ЧЕСКИЙ ФИОЛЕ́ТОВЫЙ (кристаллвиолет), темно-зеленые кристаллы с металлич. блеском; т. разл. 215 °С; раств. в воде, этаноле, $CHCl_3$, глицерине. Получают конденсацией кетона Михлера с диметиланилином в присут. $POCl_3$. Кислотно-основной индикатор в водной среде (при pH 0,8 2,6 переход окраски от зеленой к синей), применяется также для титрования карбоновых к-т в CH_3COOH. Реагент для осаждения, отделения и обнаруженнн Sb(V), Zn(II), Tl(III), Cd(II), Hg(II) и др.

Лейкооснование К. ф. бесцв. кристаллы; хорошо раств. в воде, этаноле, р-рах к-т и щелочей. Реагент для спектрофотометрич. определения Ir (метод основан на образовании окрашенного соед. при окислении лейкооснования иридием), $\lambda_{макс}$ 590 нм, $\varepsilon_{макс}$ $4{,}8\cdot 10^4$, ниж. граница определяемых содержаний 0,2 мкг/мл.



Лит.: Шарло Г., Методы аналитической химии, 2 изд., ч. 2, М., 1969, с. 1020. *Т. В. Черныщова.*

КРИСТАЛЛИ́ЧЕСКОГО ПО́ЛЯ ТЕО́РИЯ, квантовохим. теория, в к-рой низшие по энергии состояния молекулы описываются как состояния одного атома (иона), находящегося в электростатич. поле, созданном остальными частицами. Как правило, К. п. т. применяется к координац. соед., кристаллам и др. системам, в структуре к-рых можно выделить центр. атом и окружающие его ионы или молекулы (в случае координац. соед. – лиганды). Лиганды моделируют системой точечных зарядов или диполей, а создаваемое ими электростатич. поле рассматривают по аналогии с внутрикристаллич. полем, к-рое обусловлено положит. и отрицат. зарядами ионов в кристалле. Поэтому такое приближение наз. теорией кристаллич. поля.

В рамках К. п. т. предполагается, что энергия электронного возбуждения лигандов намного больше, чем энергия возбуждения центр. атома, а взаимод. лигандов и центр. атома не очень сильно. Поэтому низшие по энергии электронные состояния комплекса в целом рассматривают как состояния центр. атома (иона), изменившиеся по сравнению с состояниями своб. атома под действием электростатич. поля лигандов. Эти изменения оценивают методами *возмущений теории*. К. п. т. позволяет установить относит. положение энергетич. уровней и энергии переходов между ними для молекулы или кристалла при заданном расположении лигандов в пространстве, изучить изменение энергетич. уровней при замещении лигандов или центр. атома, при изменении геом. строения комплекса, появлении на пов-сти кристалла адсорбир. частиц и др.

Электронное строение атомов или ионов в кристалле и мол. комплексах определяется мн. факторамн, среди к-рых К. п. т. выделяет два: энергия взаимод. лигандов с центр. атомом и энергия межэлектронного отталкивания, характеризующая состояние валентных электронов центр. атома. Характерное для атома в данной степени окисления отталкивание электронов не меняется в разных комплексах, а интенсивность поля лигандов возрастает в экспериментально установленном (т. наз. спектрохим.) ряду: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^- < CN^-$, что позволяет различить два предельных случая: 1) слабое поле: межэлектронное отталкивание намного больше, чем воздействие поля лигандов. В этом случае за основу берут детально изученные спектроскопич. методами состояния многоэлектронного атома, а влияние лигандов учитывают с помощью теории возмущений. 2) Сильное поле: воздействие лигандов на центр. атом больше, чем влияние межэлектронного отталкивания. В этом случае сначала изучают состояния отдельных электронов атома в поле лигандов, а затем учитывают поправки на межэлектронное взаимодействие. Оба подхода были бы эквивалентны, если бы ур-ние Шрёдингера для атома в поле лигандов решалось точно, однако при приближенном решении этого ур-ния с учетом наиб. важных вкладов в энергию физически правильное описание каждого комплекса дает, как правило, лишь один из подходов.

Для свободного сферически симметричного атома обычно имеет место *вырождение энергетических уровней*, поэтому для качеств. анализа в рамках К. п. т. достаточно учесть симметрию расположения лигандов (следовательно, симметрию создаваемого ими поля) и методами теории групп описать снятие вырождения под действием поля лигандов. Особенно просто выполнить анализ, рассматривая состояния отдельных электронов в атоме. Напр., комплекс $[Fe(CN)_6]^{4-}$ имеет октаэдрич. строение, а своб. иону Fe^{2+} отвечает электронная конфигурация d^6. Вырождение пяти *d*-орбиталей иона снимается частично в октаэдрич. поле (рис. 1), что приводит к образованию двукратно вырожденного уровня e_g и трехкратно вырожденного уровня t_{2g}. Расчет методами теории групп показывает, что если за начало отсчета энергии принять энергию *d*-уровня, то энергии уровней e_g и t_{2g} равны соотв. $\varepsilon_0 + {}^3/_5\Delta$ и $\varepsilon_0 - {}^2/_5\Delta$, где ε_0 – изменение энергии *d*-уровня под действием сферически симметричной части поля лигандов, а Δ – энергия перехода между уровнями e_g и t_{2g}. Поле лигандов CN^- достаточно сильное, и в первом приближении взаимод. электронов можно пренебречь, т. е. считать, что электронная конфигурация иона Fe^{2+} в комплексе для основного состояния t_{2g}^6 (рис. 2); основное состояние иона в комплексе полносимметрично и отвечает нулевому суммарному спину (состояние $^1A_{1g}$). Комплекс $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ также имеет октаэдрич. структуру, и снятие вырождения *d*-уровней своб. атома можно описать рис. 1, однако поле лигандов гораздо слабее. В этом случае при заполнении электронами уровней необходимо учитывать, что величиина Δ мала по сравнению с межэлектронным отталкиванием, т. е. использовать правило Хунда (см. *Мультиплетность*). Основное состояние комплекса отвечает тогда заполнению уровней, к-рое приводит к максимально возможной мультиплетности системы, равной 5 (рис. 2, *а*). Рассмотренная ситуация характерна для мн. комплексов: в случае сильного поля комплексы обычно являются низкоспиновыми, в случае слабого поля – высокоспиновыми. Использование сведений о состояниях отдельных электронов в атоме не является необходимым в К. п. т., т. к. эти состояния определены лишь в приближениях типа *молекулярных орбиталей методов*, а теоретич. методы К. п. т. можно применять непосредственно к состояниям атома как целого. Напр., своб. ион Fe^{2+} имеет основное состояние типа ^5D. Под действием слабого поля лигандов суммарный спин не меняется, а снятие пятикратного вы-

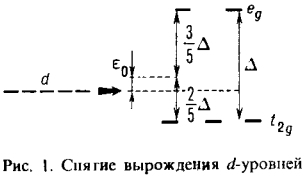


Рис. 1. Снятие вырождения *d*-уровней в поле октаэдрич. симметрии.

Рис. 2 Основное состояние атома с электронной конфигурацией d^6 в октаэдрич. поле лигандов в случае слабого поля (*а*) и сильного поля (*б*).

рождения *D*-уровней атома описывается теми же законами, что и снятие вырождения одноэлектронных *d*-уровней. В поле октаэдрич. симметрии *D*-уровни расщепляются на уровни типов E_g и T_{2g}, т. е. низшие состояния иона Fe^{2+} в слабом октаэдрич. поле лигандов ^5E_g и $^5T_{2g}$.

Наиб. сложны для анализа случаи среднего поля, когда необходимо одновременно учитывать и межэлектронное взаимод., и влияние поля лигандов. В подобных случаях используют результаты модельных расчетов в виде таблиц или диаграмм (напр., т. наз. диаграмм Танабе–Сугано) или экстраполируют результаты расчетов, сделанных для предельных случаев слабого и сильного поля.

Применение К. п. т. ограничено системами, в к-рых центр. атом слабо влияет на лиганды и не образует с ними прочных связей. В противном случае необходимо учитывать изменения состояний лигандов (см. *Поля лигандов теория*). Благодаря ясному физ. смыслу и простоте оценок, основанных на законах симметрии, К. п. т. применяется для интерпретации оптич. и ЭПР-спектров мол. комплексов и кристаллов, при анализе строения координац. соед., устойчивости ионов в р-рах, каталитич. активности и др.; особенно широко ее используют применительно к соединениям элементов с незаполненными полностью *d*- или *f*-оболочками.

К. п. т. развита Х. Бете (1929) для изучения спектральных характеристик кристаллов.

Лит. Берсукер И. Б., Электронное строение и свойства координационных соединений, 2 изд., Л., 1976; Свиридов Д. Т., Смирнов Ю. Ф., Теория оптических спектров ионов переходных металлов, М., 1977. *В. И. Пупышев*

КРИСТАЛЛИ́ЧЕСКОЕ СОСТОЯ́НИЕ вещества, характеризуется наличием дальнего порядка в расположении частиц (атомов, ионов, молекул). В К. с. существует и ближний порядок, к-рый характеризуется постоянными координац. числами, валентными углами и длинами хим. связей. Инвариантность характеристик ближнего порядка в К. с. приводит к совпадению структурных ячеек при их трансляционном перемещении и образованию трехмерной периодичности структуры (см. *Кристаллохимия*, *Кристаллы*).

Вследствие своей макс. упорядоченности К. с. в-ва характеризуется миним. внутр. энергией и является термодинамически равновесным состоянием при данных параметрах – давлении, т-ре, составе (в случае *твердых растворов*) и др. Строго говоря, полностью упорядоченное К. с. реально не м. б. осуществлено, приближение к нему имеет место при стремлении т-ры к 0 К (т. наз. идеальный кристалл). Реальные тела в К. с. всегда содержат нек-рое кол-во *дефектов*, нарушающих как ближний, так и дальний порядок. Особенно много дефектов наблюдается в твердых р-рах, в к-рых отдельные частицы и их группировки статистически занимают разл. положения в пространстве.

Вследствие трехмерной периодичности атомного строения основными признаками кристаллов являются одиородность и аиизотропия св-в и симметрия, к-рая выражается, в частности, в том, что при определенных условиях образования кристаллы приобретают форму многогранников (см. *Монокристаллов выращивание*). Нек-рые св-ва в-ва на пов-сти кристалла и вблизи от нее существенно отличны от этих св-в внутри кристалла, в частности из-за нарушения симметрии. Состав и, соотв., св-ва меняются по объему кристалла из-за неизбежного изменения состава среды по мере роста кристалла. Т. обр., однородность св-в так же, как и наличие дальнего порядка, относится к характеристикам «идеального» К. с.

Большинство тел в К. с. является поликристаллическими и представляет собой сростки большого числа мелких кристаллитов (зерен) - участков размером порядка 10^{-1}–10^{-3} мм, неправильной формы и различно ориентированных. Зерна отделены друг от друга межкристаллитными слоями, в к-рых нарушен порядок расположения частиц. В межкристаллитных слоях происходит также концентрирование примесей в процессе кристаллизации. Из-за случайной ориентации зерен поликристаллич. тело в целом (объем, содержащий достаточно много зерен) м. б. изотропным, напр. получение при осаждении кристаллич. порошков с послед. спеканием. Однако обычно в процессе кристаллизации и особенно пластич. деформации возникает текстура – преимуществ. ориентация кристаллич. зерен в определенном направлении, приводящая к аиизотропии св-в.

На *диаграмме состояния* однокомпонентной системы вследствие *полиморфизма* К. с. может отвечать неск. полей, расположенных в области сравнительно низких т-р и повыш. давлений. Если имеется лишь одно поле К. с. и в-во химически не разлагается при повышении т-ры, то поле К. с. граничит с полями жидкости и газа по линиям плавления – кристаллизации и возгонки – конденсации соотв., причем жидкость и газ (пар) могут находиться в метастабильном (переохлажденном) состоянии в поле К. с., тогда как К. с. не может находиться в поле жидкости или пара, т. е. кристаллич. в-во нельзя перегреть выше т-ры плавления или возгонки. Нек-рые в-ва (мезогены) при нагреве переходят в жидкокристаллич. состояние (см. *Жидкие кристаллы*). Если на диаграмме однокомпонентной системы имеются два и более полей К. с., эти поля граничат по линии полиморфных превращений. Кристаллич. в-во можно перегреть или переохладить ниже т-ры полиморфного превращения. В этом случае рассматриваемое К. с. в-ва может находиться в поле др. кристаллич. модификации и является метастабильным.

В то время как жидкость и пар благодаря существованию критич. точки на линии испарения можно непрерывно перевести друг в друга, вопрос о возможности непрерывного взаимного превращ. К. с. и жидкости окончательно не решен. Для нек-рых в-в можно оценить критич. параметры – давление и т-ру, при к-рых $\Delta H_{пл}$ и $\Delta V_{пл}$ равны нулю, т. е. К. с. и жидкость термодинамически неразличимы. Но реально такое превращ. не наблюдалось ни для одного в-ва (см. *Критическое состояние*).

В-во из К. с. можно перевести в неупорядоченное состояние (аморфное или стеклообразное), не отвечающее минимуму своб. энергии, не только изменением параметров состояния (давления, т-ры, состава), но и воздействием ионизирующего излучения или тонким измельчением. Критич. размер частиц, при к-ром уже не имеет смысла говорить о К. с., примерно 1 нм, т. е. того же порядка, что и размер элементарной ячейки.

К. с. отличают обычно от др. разновидностей твердого состояния (стеклообразного, аморфного) по рентгенограммам в-ва.

Лит.: Шаскольская М. П., Кристаллография, М., 1976; Современная кристаллография, под ред. Б. К. Вайнштейна, т. 1, М., 1979. *П. И. Федоров.*

КРИСТАЛЛИ́ЧЕСКОЕ СОСТОЯ́НИЕ ПОЛИМЕ́РОВ, характеризуется тем, что звенья макромолекул образуют структуры с трехмерным дальним порядком. Размер этих структур не превышает неск. мкм; обычно их называют кристаллитами. В отличие от низкомол. в-в, полимеры никогда не кристаллизуются нацело, в них наряду с кристаллитами сохраняются аморфные области (с неупорядоченной структурой). Поэтому полимеры в кристаллич. состоянии наз. аморфно-кристаллическими или частично кристаллическими. Объемное содержание кристаллич. областей в образце наз. степенью кристалличности. Ее определяют количественно разл. структурно-чувствит. методами, наиб. распространенные из к-рых – измерение плотности, дифракц. рентгеновский метод, ИК спектроскопия, ЯМР. Для большинства полимеров степень кристалличности колеблется от 20 до 80% в зависимости от строения макромолекул и условий кристаллизации.

Морфология кристаллитов и тип их агрегации определяются способом кристаллизации. Так, при кристаллизации из разбавл. р-ров в низкомол. р-рителях (концентрация ~ 0,01%) кристаллиты представляют собой одиночные правильно ограненные пластины (ламели), к-рые образуются путем складывания макромолекулы «на себя». При этом ось макромолекулы оказывается перпендикулярной плоскости пластины, а на пов-сти пластины локализуются петли (рис. 1). Из-за наличия участков, в к-рых собраны петли складывающихся макромолекул и потому отсутствует кристаллич. порядок, степень кристалличности даже у отдельных полимерных монокристаллов всегда меньше 100% (у полиэтилена, напр., 80–90%). Морфология полимерных монокристаллов отражает симметрию их кристаллич. решеток, а

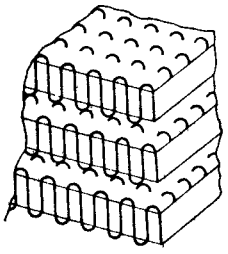


Рис 1 Складки макромолекул в кристаллитах полиэтилена

толщина сильно зависит от т-ры кристаллизации и может различаться в неск. раз.

При кристаллизации из расплава кристаллиты агрегируются в разл. надмолекулярные образования, чаще всего в сферолиты, в к-рых ламели радиально расходятся из общих центров (рис. 2). Наблюдаются сферолиты диаметром от неск. мкм до неск. см. Предполагается, что в кристаллитах блочных образцов часть макромолекулы имеет складчатую конформацию, а др. часть проходит из кристаллита в кристаллит, связывая их друг с другом. Эти «проходные» цепи и области складывания образуют аморфную часть сферолитов.

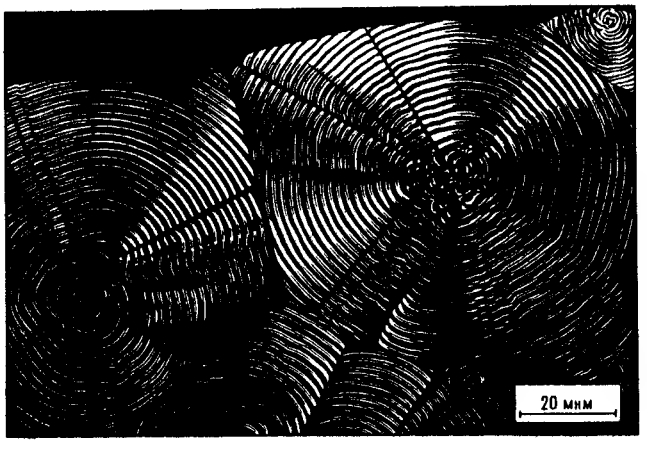


Рис. 2. Кольцевые сферолиты полиэтиленсебацината (поляризац. микроскопия)

Если К. с. п. образуется из ориентир. расплава или вследствие пластич. деформации изотропных кристаллич. полимеров, кристаллиты ориентируются в пространстве, образуя текстуру. У К. с. п. наиб. распространена аксиальная текстура, когда одна из трех кристаллографич. осей во всех кристаллитах имеет одно и то же направление, наз. осью текстуры (см. *Ориентированное состояние полимеров*). Основным надмолекулярным образованием ориентированных кристаллич. полимеров является фибрилла (размеры в поперечном направлении ок. 10 нм, в продольном 100 нм и более). Кристаллиты располагаются вдоль оси фибриллы и разделены аморфными прослойками.

Лит.: Вайнштейн Б. К., Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, М., 1963; Маиделькерн Л., Кристаллизация полимеров, пер. с англ., М.–Л., 1966; Марихин В. А., Мясникова Л. П., Надмолекулярная структура полимеров, Л., 1977; Вундерлих Б., Физика макромолекул, пер. с англ., т. 1–3, М., 1976–84.

В. И. Герасимов

КРИСТАЛЛОГИДРА́ТЫ, см *Гидраты*.

КРИСТАЛЛОСОЛЬВА́ТЫ, см *Сольваты*

КРИСТАЛЛОФОСФО́РЫ, неорг. кристаллич. *люминофоры*. Обычно представляют собой бесцв. или слабо окрашенные порошкообразные материалы.

Типичные К. – полупроводники с шириной запрещенной зоны более 2 эВ и низким значением темновой проводимости. Их люминесценция обусловлена наличием активатора или дефекта решетки. Наиб. распространенные К. – сульфиды, селениды и теллуриды Zn и Cd, оксиды Ca и Mn, оксисульфиды In и La (In_2O_2S, La_2O_2S), галогениды щелочных металлов. Активаторами обычно служат ионы металлов (Cu, Co, Mn, Ag, Eu и др.).

Люминесценция К. может происходить как в результате возбуждения непосредственно центров люминесценции, так и при поглощении энергии возбуждения кристаллич. решеткой К. и передаче ее центрам люминесценции.

В К. обычно реализуется рекомбинац. механизм свечения, т. е. в процессе возбуждения создаются носители заряда (электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне). Значит. часть этих носителей рекомбинирует на центрах свечения, что сопровождается переходом их в возбужденные состояния с послед. испусканием квантов видимого света. В результате диффузии носители заряда могут рекомбинировать не только с тем центром, из к-рого были высвобождены, но и с др. ионизованным центром. Отличит. особенность такого свечения – не экспоненциальный, а гиперболич. закон убывания яркости свечения после прекращения возбуждения. При наличии т. наз. ловушек – центров захвата неравновесных носителей заряда, такое послесвечение может продолжаться длит. время (до неск. ч), причем его интенсивность обычно резко увеличивается при повышении т-ры (явление термовысвечивания), а в нек-рых случаях и при воздействии ИК излучения. Др. отличит. особенность – наличие процессов внеш. тушения, т. е. безызлучат. рекомбинации на т. наз. центрах тушения, образованных нек-рыми примесями (напр., ионы переходных металлов) или дефектами кристаллич. решетки (напр., дислокации). Соотношение рекомбинации через разл. центры может сильно изменяться даже при небольших изменениях т-ры или интенсивности возбуждения, что и приводит к резкой зависимости эффективности рекомбинац. свечения от условий возбуждения.

При возбуждении К. частицами с высокой энергией (напр., электронами) или коротковолновыми излучениями (напр., рентгеновским) возникает каскадная ионизация основного в-ва вторичными (третичными и т. д.) электронами с достаточно высокой энергией. Поэтому число испускаемых квантов света может во много раз (в тысячи и более) превышать число первичных частиц или квантов возбуждающего излучения. Вместе с тем при неоптич. способах возбуждения люминесценции К. возникают дополнит. потери энергии, в результате к-рых энергетич. выход свечения оказывается в неск. раз ниже, чем при фотолюминесценции.

В нек-рых К., в т. ч. активированных редкоземельными ионами, при люминесценции происходит не ионизация, а лишь возбуждение центров свечения квантами оптич. излучения или электронами относительно низких энергий. Однако и в этих К., особенно при высоких концентрациях рабочих ионов, возникают разл. процессы миграции энергии возбуждения. Эти процессы приводят к тушению полос свечения одного активатора и усилению (сенсибилизации) свечения др. центров. При достаточно высокой концентрации возбужденных центров возможно суммирование энергии возбуждения неск. центров на одном из них, к-рое позволяет осуществлять т. наз. антистоксово преобразование ИК излучения в видимый свет. В ряде К. при большой интенсивности возбуждения может возникнуть и лазерное излучение.

Помимо природы, вида и условий возбуждения св-ва К. (спектр и энергетич. выход свечения, длительность послесвечения) существенно зависят от технологии их получения, к-рая обычно включает прокаливание аморфной шихты, состоящей из осн. в-ва и активирующих добавок, при т-рах 900–1200 °С. Для улучшения процесса кристаллизации в шихту иногда добавляют плавни (KCl, LiF, $CaCl_2$ и др.). В процессе прокаливания происходит частичное замещение ионов осн. в-ва ионами активирующих примесей. Для этой же цели применяют ионную имплантацию, электролитич. активацию, лазерные распыление и отжиг, др. методы, позволяющие получать К. при значительно более низкой т-ре. В ряде случаев синтез осуществляют в атмосфере инертных газов. Для формирования центров свечения заданной структуры и получения требующихся для практики св-в свечения в К. часто вводят помимо активатора соактиваторы и сенсибилизаторы.

О применении К. см. в ст. *Люминофоры.*

Лит Фок М В, Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров, М, 1964, Антонов-Романовский В В, Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров, М., 1966, Неорганические люминофоры, М., 1975, Гурвич А. М., Введение в физическую химию кристаллофосфоров, 2 изд., М., 1982. *Ю. П. Тимофеев*

КРИСТАЛЛОХИ́МИЯ, раздел химии, изучающий пространств. расположение и хим. связи атомов в кристаллах, а также зависимость физ. и хим. св-в кристаллич. в-в от их строения. Изучая влияние хим. состава в-ва на его структуру, К. тесно связана с кристаллографией.

Центр. понятие К. *кристаллическая структура.* Определено ок. 100 000 кристаллич. структур (~ 15 000 неорг., более 80 000 орг. соед.) от простых в-в до белков и вирусов. Источником эксперим данных о кристаллич. структурах служат дифракционные методы исследования, гл. обр. *рентгеновский структурный анализ, электронография, нейтронография.* Мат. база К. – теория групп симметрии. Причины образования той или иной кристаллич. структуры определяются общим принципом термодинамики: наиб. устойчива структура, к-рая при данных давлении и т-ре имеет миним. своб. энергию.

Оси. задачи К.: систематика кристаллич. структур и описание наблюдающихся в них типов хим. связей; интерпретация кристаллич. структур (т. е. выяснение причин, определяющих возникновение данной структуры) и предсказание структур; изучение зависимости св-в кристаллич. в-в от их структуры и характера хим. связи (см. *Ионные кристаллы, Ковалентные кристаллы, Металлические кристаллы, Молекулярные кристаллы*). В рамках стереохим. аспекта обсуждаются кратчайшие межатомные расстояния (длины связей) и валентные углы, рассматриваются *координационные числа* и *координационные полиэдры.* Кристаллоструктурный аспект включает анализ относит. расположения атомов, молекул и др. фрагментов структуры (слоев, цепей) в пространстве кристаллич. в-ва. При интерпретации кристаллич. структур и их предсказании широко используют понятие *атомных радиусов*, ионных радиусов, принцип *плотной упаковки* атомов и молекул. Нек-рые сравнительно простые кристаллич. структуры удается предсказать путем минимизации потенц. или своб. энергии, к-рая рассматривается как ф-ция структурных параметров.

Установление количеств. зависимости св-в кристаллич. в-в от их структуры пока оказывается возможным лишь в редких случаях (напр., расчет энтальпий сублимации орг. соединений). В настоящее время возможны гл. обр. качественные оценки, к-рые тем не менее имеют существ. практич. значение, напр., при изучении влияния малых добавок на синтез и св-ва монокристаллов (лазерных, люминесцентных, полупроводниковых и др. материалов), в вопросах физики и химии металлов и сплавов, полупроводников и др. Активно изучается влияние кристаллич. структуры на хим. р-ции в твердом теле. Кристаллохим. подход используется в техн. материаловедении (неорг. материалы, металлы, сплавы, цементы, бетоны, композиты, полимеры и др.). Изучение строения комплексов белок – субстрат, структуры нуклеиновых к-т в кристаллич. состоянии позволило модифицировать хим. состав белков с целью улучшения их биол. ф-ций, что важно для биохимии, медицины и биотехнологии.

Возникновению К. как науки предшествовало полуторавековое развитие кристаллографии. Были установлены мн. черты внутр. строения кристаллов (Р. Гаюи, Э. Митчерлих, О. Браве). Важнейшее достижение этого периода – вывод пространств. групп симметрии, выполненный Е. С. Федоровым (1890) и почти одновременно А. Шёнфлисом. В 1884 В. Парлоу на основе представлений о плотных шаровых упаковках предсказал нек-рые простейшие кристаллич. структуры – NaCl, CsCl, ZnS (сфалерит).

Как наука К. сформировалась вскоре после 1912, когда М. Лауэ, В. Фридрих и П. Книппинг открыли дифракцию рентгеновских лучей, быстро превратившуюся в мощный метод исследования строения твердых в-в – рентгеновский структурный анализ. В послед. неск. лет У. Г. Брэгги, У. Л. Брэгги и др. изучили кристаллич. структуры мн. металлов, галогенидов, оксидов, сульфидов, алмаза.

Первое существ. достижение теоретич. К. расчет энергии *ионных кристаллов*, выполненный в 1918–19 М. Борном и А. Ланде. В 1926–27 были созданы системы кристаллохим. ионных и атомных радиусов (В. Гольдшмидт, Л. Полинг). На основе концепции ионных радиусов В. Гольдшмидт в 1925–32 объяснил явления *морфотропии, изоморфизма* и *полиморфизма.* В 1927–32 Полинг сформулировал осн. принципы строения ионных кристаллов, ввел представления о балансе валентных усилий связей, понятия атомных орбиталей и гибридизации, развил теорию плотной упаковки атомов в кристаллах.

Лит.: Китайгородский А. И., Молекулярные кристаллы, М., 1971, Зоркий П. М., Симметрия молекул и кристаллических структур, М., 1986; Урусов В. С., Теоретическая кристаллохимия, М., 1987, Уэллс А., Структурная неорганическая химия, пер. с англ., т. 1–3, М., 1987–88. См. также лит. при ст. *Кристаллы.* *П. М. Зоркий.*

КРИСТА́ЛЛЫ (от греч. krýstallos кристалл; первоначально лед), твердые тела, обладающие трехмерной периодич. атомной (или молекулярной) структурой и, при определенных условиях образования, имеющие естеств. форму правильных симметричных многогранников (рис. 1). Каждому хим. в-ву, находящемуся при данных термодинамич. условиях (т-ре, давлении) в *кристаллическом состоянии*, соответствует определенная *кристаллическая структура* и определяемая ею внеш. огранка. К., выросший в неравновесных условиях и не имеющий правильной огранки (или потерявший ее в результате обработки), сохраняет кристаллич. структуру и все определяемые ею св-ва. На макроуровне, т. е. при измерении участков К., существенно превышающих расстояния между атомами и размеры элементарных ячеек, К. можно рассматривать как сплошную однородную твердую среду, физ., физ.-хим. и др. св-ва к-рой обладают анизотропией и симметрией.

Рис. 1. *а* нек-рые синтетич монокристаллы и изделия из них (кварц, гранат, KH_2PO_4, алюмокалиевые квасцы и др., стержни рубина для лазеров, сапфировые пластинки); *б* – кристалл аспартат-трансаминазы (длина ~ 1 мм); *в* – микромонокристалл Ge (размер ~ 5 мкм)

Большинство твердых материалов является поликристаллическими; они состоят из множества отдельных беспорядочно ориентированных мелких кристаллич. зерен (кристаллитов), напр. мн. горные породы, техн. металлы и сплавы. Крупные отдельные однородные К. с непрерывной кристаллич. решеткой называют монокристаллами. Таковы К. минералов, напр. громадные (до сотен кг) К. кварца (горного хрусталя), флюорита, кальцита, полевого шпата или относительно мелкие К. берилла, алмаза и др. К. образуются и растут чаще всего из жидкой фазы – р-ра или расплава; возможно получение К. из газовой фазы или при фазовом превращ. в твердой фазе (см. *Кристаллизация, Монокристаллов выращивание*). Существуют пром. и лаб. методы выращивания синтетич. К. – аналогов прир. К. (кварц, рубин, алмаз и др.) и разл. техн. К., напр. Si, Ge, лейкосапфира, гранатов. К. образуются и из таких прир. в-в, как белки, нуклеиновые к-ты, а также из вирусов. При определенных условиях можно получить К. синтетич. полимеров.

Осн. методы исследования К., их атомной структуры и ее дефектов – рентгенография, нейтроиография, электронография, электронная микроскопия; используют также оптич. и спектроскопич. методы, в т. ч. ЭПР, ЯМР, электроинуюю и мёссбауэровскую спектроскопии и др.

Геометрия К. Выросшие в равновесных условиях К. имеют форму правильных многогранников той или иной симметрии. Два осн. закона геом. кристаллографии – Стенона (Стено) и Гаюи. Первый (закон постоянства углов) гласит: углы между соответствующими гранями К. одного и того же в-ва постоянны, грани при росте К. передвигаются параллельно самим себе. Закон рациональных параметров Гаюи утверждает, что если принять за оси координат три непараллельных ребра К., то расположение любой грани кристалла можно задать целыми числами. Одна из граней К. p'_1 p'_2 p'_3 условно выбирается как единичная (рис. 2); отрезки Op_1 (*a*), Op_2 (*b*) и Op_3 (*c*), отсекаемые этой гранью на координатных ребрах, принимаются за единицы измерения вдоль осей координат. В общем случае оси координат не ортогоиальны и $a \neq b \neq c$. Отрезки, отсекаемые на осях координат любой гранью К., относятся как целые числа p_1, p_2, p_3, т. е. могут быть выражены как кратные иек-рых осевых единиц *a*, *b*, *c*. Эти геом. законы привели к выводу о существовании кристаллич. решетки, что подтвердилось после открытия дифракцин рентгеновских лучей. Гониометрия – измерение межгранных углов К. – являлась до нач. 20 в. осн. методом описания К., их идентификации, однако затем она практически потеряла свое значение благодаря появлению рентгеиоструктурного анализа.

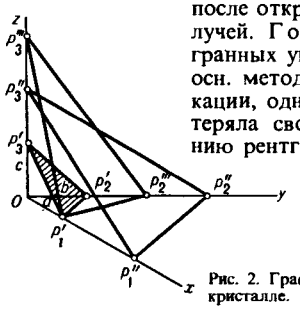


Рис. 2. Графич. изображение расположения граней в кристалле.

Атомная структура К. описывается как совокупность повторяющихся в пространстве одинаковых элементарных ячеек, имеющих форму параллелепипедов с ребрами *a*, *b*, *c* (периоды кристаллич. решетки). Расположение атомных плоскостей кристаллич. решетки (к-рым могут соответствовать и грани К.) характеризуется кристаллографич. индексами (или индексами Миллера). Они связаны с отсекаемыми соответствующей плоскостью на трех осях кристаллографнч. системы координат отрезками, длины к-рых p_1, p_2 и p_3 выражены в постоянных решетки *a*, *b*, *c*. Если величины, обратные p_1, p_2 и p_3, привести к общему знаменателю, а затем отбросить его, то полученные три целых числа $h = p_2p_3$, $k = p_1p_3$, $l = p_1p_2$ и есть индексы Миллера. Они записываются в круглых скобках (*hkl*). Как правило, К. имеет грани с малыми значениями индексов, напр. (100), (110), (311). Равенство нулю одного или двух индексов означает, что плоскости параллельны одной из кристаллографнч. осей (осей координат). Если грань пересекает отрицат. направлеиие оси, то над индексом ставится знак минус, напр. ($1\bar{2}1$). Периоды ячеек *a*, *b*, *c* и углы между ребрами α, β, γ измеряют рентгенографически.

Симметрия К. При нек-рых геом. преобразованиях g_i К. способеи совмещаться с самим собой, оставаясь инвариантиым (неизменным). На рис. 3, *а* изображен К. кварца. Внеш. его форма такова, что поворотом иа 120° вокруг оси 3 он м. б. совмещен сам с собой (совместимое равенство). К. Na_2SiO_3 (рис. 3, *б*) преобразуется сам в себя отражением в плоскости симметрии *m* (зеркальное равенство). Преобразования (операции) симметрии любого К. g_i – повороты, отражения, параллельные переносы или комбинации этих преобразований – составляют мат. группы $G(g_0, g_1, \ldots, g_{n-1})$. Число *n* операций, образующих группу *G*, наз. порядком группы. Группы преобразований К. обозначают G^3_m, где *m* – число измерений, в к-ром объект периодичен, верх. индекс 3 означает три измерения пространства, в к-рых эти группы определены. Кристаллич. многогранник макроскопически непериодичен, группы симметрии таких многогранников (точечные группы) обозначают G^3_0. Микроструктура К. на атомном уровне – трехмерно-периодическая, т. е.

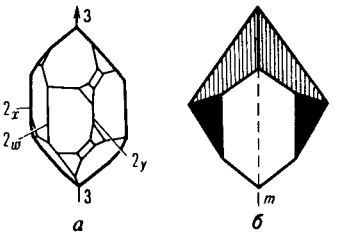


Рис. 3. Примеры кристаллов разной симметрии: *а* кристалл кварца (3 ось симметрии 3-го порядка; 2_x, 2_y, 2_w – оси 2-го порядка); *б* – кристалл водного Na_2SiO_3 (*m* – плоскость симметрии).

описывается как кристаллич. решетка, соответствующие группы симметрии G^3_3. После преобразования симметрии части объекта, находившиеся в одном месте, совпадают с частями, находящимися в др. месте. Это означает, что симметричный объект состоит из равных – совместимо и (или) зеркально – частей.

Симметрия К. проявляется не только в их структуре и св-вах в реальном трехмерном пространстве, но также и при описании энергетич. спектра электронов кристалла, при анализе дифракции рентгеновских лучей и электронов в кристаллах в обратном пространстве и т. п.

Пример К., к-рому присущи неск. операций симметрии, – К. кварца; он совмещается сам с собой при поворотах вокруг оси 3 на 120° (операция g_1), на 240° (операция g_2), а также при поворотах на 180° вокруг осей 2_x, 2_y, 2_w (операции g_3, g_4, g_5). Каждой операции симметрии м. б. сопоставлеи элемент симметрии – прямая, плоскость или точка, относительно к-рой производится данная операция. Напр., оси 3, 2_x, 2_y, 2_w – оси симметрии, плоскость *m* – плоскость зеркальной симметрии и т. п. Последоват. проведение двух операций симметрии также является операцией симметрии. Всегда существует операция идентичности (отождествление) $g_0 = 1$, ничего не изменяющая в К., геометрически соответствующая неподвижности объекта или повороту его на 360° вокруг любой оси.

Точечные группы симметрии. Операции точечной симметрии К. – повороты вокруг оси симметрии порядка *N* иа угол, равный 360°/*N* (рис. 4, *а*), отражение в плоскости симметрии *m* (зеркальное отражение; рис. 4, *б*), инверсия $\bar{1}$ (симметрия относительно точки; рис. 4, *в*), инверсионные повороты $\bar{N}$ (комбинация поворота на угол 360°/*N* с одновременной инверсией; рис. 4, *г*). Геометрически возможные сочетания этих операций определяют ту или иную точечную группу симметрии. При преобразованиях точечной симметрии по крайней мере одна точка объекта остается неподвижной. В ней пересекаются все элементы симметрии. Число точечных групп симметрии G^3_0 бесконечно. Однако в К., ввиду наличия кристаллич. решетки, возможны только операции и соотв. оси симметрии до 6-го порядка, кроме 5-го (в кристаллич.

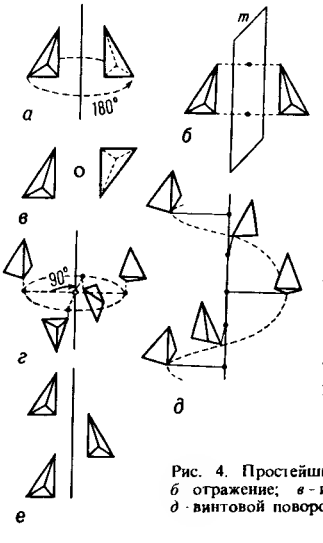


Рис. 4. Простейшие операции симметрии: *а* – поворот; *б* – отражение; *в* – инверсия; *г* – инверсионный поворот; *д* – винтовой поворот; *е* – скользящее отражение.

ОБОЗНАЧЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ

Сингония	Символ вида симметрии: международный (федоровский)	Символ вида симметрии: по Шёнфлису	Сингония	Символ вида симметрии: международный (федоровский)	Символ вида симметрии: по Шёнфлису
Триклинная	1	C_1	Тригон.	3	C_3
$a \neq b \neq c$			$a = b = c$	32	D_3
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$\bar{1}$	$C_i = S_2$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$3m$	C_{3v}
Моноклинная	m	$C_{1h} = C_s$		$\bar{3}$	C_{3i}
$a \neq b \neq c$				$\bar{3}m$	D_{3d}
$\alpha = \gamma = 90°$	2	C_2			
$\beta \neq 90°$	$2/m$	C_{2h}			
Ромбич.	$mm2$	C_{2v}	Гексагон.	$\bar{6}$	C_{3h}
$a \neq b \neq c$	222	$D_2 = V$	$a = b \neq c$	$\bar{6}m2$	D_{3h}
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	mmm	$D_{2h} = V_h$	$\alpha = \beta = 90°$	6	C_6
Тетрагон.	4	C_4	$\gamma = 120°$		
				622	D_6
$a = b \neq c$	$4/m$	C_{4h}		$6/m$	C_{6h}
$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$4mm$	C_{4v}		$6mm$	C_{6v}
	422	D_4		$6/mmm$	D_{6h}
	$4/mmm$	D_{4h}			
	$\bar{4}$	S_4	Кубич.	23	T
	$\bar{4}2m$	$D_{2d} = V_d$	$a = b = c$	$m\bar{3}$	T_h
			$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$\bar{4}3m$	T_d
				432	O
				$m\bar{3}m$	O_h

Примечание. Точечные группы симметрии чаще всего в лит. обозначают их международными символами.

решетке такая ось невозможна), к-рые обозначаются символами 1, 2, 3, 4, 6, а также инверсионные оси $\bar{1}$ (она же центр симметрии), $\bar{2}$ (она же плоскость симметрии m), $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$. Поэтому число точечных групп симметрии К., иначе наз. кристаллографич. классами К., ограниченно, их всего 32 (см. табл.). В международные обозначения точечных групп входят символы порождающих их операций симметрии. Эти группы объединяются по симметрии формы элементарной ячейки в 7 сингоний – триклинную, моноклинную, ромбическую, тетрагональную, тригональную, гексагональную, кубическую.

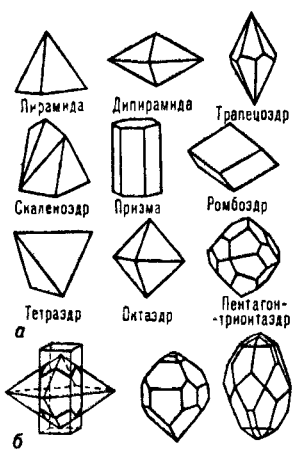


Рис. 5. Простые формы (*а*) кристаллов и нек-рые их комбинации (*б*)

Совокупность кристаллографически одинаковых граней (т. е. совмещающихся друг с другом при операциях симметрии данной группы) образует т. наз. простую форму К. Всего существует 47 простых форм К., но в каждом классе могут реализоваться лишь нек-рые из них. К. может быть ограничен гранями одной простой формы (рис. 5, *а*), но чаще комбинацией этих форм (рис. 5, *б*). Огранка каждого К. подчиняется описывающей его точечной группе симметрии при равномерном развитии кристаллич. многогранника, когда он имеет идеальную форму (рис. 6).

Группы, содержащие лишь повороты, описывают К., состоящие только из совместимо равных частей (группы 1-го рода; примеры таких операций даны на рис 4, *а*, *д*). Группы, содержащие отражения или инверсионные повороты, описывают К., в к-рых есть зеркально равные части (группы 2-го рода; примеры на рис. 4, *б*, *г*, *е*). К., описываемые группами 1-го рода, напр. кварца, винной к-ты, могут кристаллизоваться в двух энантиоморфных формах (правой и левой), каждая из к-рых не содержит элементов симметрии 2-го рода (см. *Энантиоморфизм*).

Мн. св-ва К., принадлежащих к определенным точечным группам симметрии, описываются т. наз. предельными точечными группами, содержащими оси симметрии бесконечного порядка ∞. Наличие оси ∞ означает, что

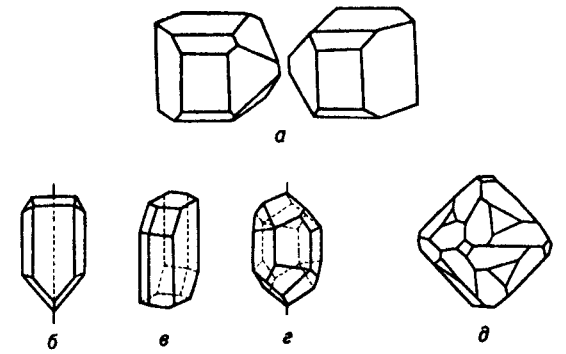


Рис. 6. Примеры огранки кристаллов, принадлежащих к разным точечным группам симметрии (классам): *а* – класс 2 (одна ось симметрии 2-го порядка, левая и правая формы); *б* – класс m (одна плоскость симметрии); *в* – класс $\bar{1}$ (центр симметрии); *г* – класс $\bar{6}$ (одна инверсионная ось 6-го порядка); *д* – класс 432 (оси 4-го, 3-го и 2-го порядков).

объект совмещается сам с собой при повороте на любой, в т. ч. бесконечно малый, угол (изотропные твердые тела, текстуры). Таких групп 7 (рис. 7). Т. обр., всего имеется 39 точечных групп, описывающих симметрию св-в К.

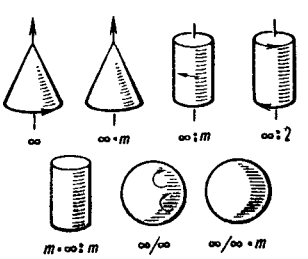


Рис. 7. Фигуры, иллюстрирующие предельные группы симметрии.

Симметрия структуры К. (расположения атомов и молекул, электронной плотности) описывается пространств. группами симметрии (наз. также федоровскими в честь нашедшего их Е. С. Федорова). Характерные для решетки операции – три некомпланарных переноса a, b, c – наз. трансляциями, они задают трехмерную периодичность атомной структуры К. Перенос структуры на векторы $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ или любой вектор $\boldsymbol{t} = p_1\boldsymbol{a} + p_2\boldsymbol{b} + p_3\boldsymbol{c}$, где p_1, p_2, p_3 – любые целые положит. или отрицат. числа, совмещает структуру К. с собой и, следовательно, является операцией (трансляционной) симметрии. Совокупность трансляций представляет собой группу переносов T_3, к-рая является подгруппой $T_3 \subset G_3^3$ каждой федоровской группы (т. е. содержит часть операций G_3^3 – только трансляции); таких групп, наз. также типами решеток Браве, 14 (рис. 8). Они имеют элементарную ячейку, соответствующую данной сингонии, но могут отличаться центрированностью части или всех граней или объемом ячейки. Вследствие возможности комбинирования в решетке трансляций и операций точечной симметрии в федоровских группах G_3^3 возникают операции и соответствующие им элементы симметрии с трансляц. компонентой – винтовые оси разл. порядков и плоскости скользящего отражения (рис. 4, *г* – *е*). Всего известно 230 пространств. групп симметрии G_3^3.

Трансляц. компоненты элементов микросимметрии макроскопически не проявляются, напр. винтовая ось в огранке К. проявляется как соответствующая простая поворотная ось. Поэтому каждая из 230 групп G_3^3 макроскопически сходственна (гомоморфна) с одной из 32 точечных групп G_0^3. Напр., на точечную группу mmm гомоморфно отображается 28 пространств. групп: $Pmmm$, $Pnnn$, $Pccm$, $Pban$ и т. д.

Атомное строение К. Методы структурного анализа позволяют определить конкретную кристаллич. структуру любого в-ва (расположение атомов в элементарной ячейке, расстояния между ними, параметры тепловых колебаний

атомов К. и т. д.). Примеры нек-рых атомных структур К. даны на рис. 9.

Кристаллич. структуры классифицируют по их хим. составу, в осн. определяющему тип хим. связи, по взаимной

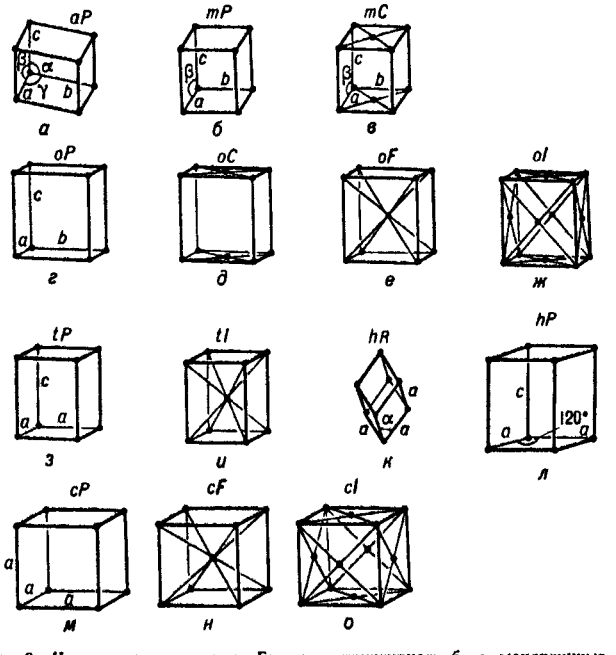


Рис. 8. Четырнадцать решеток Браве: *а* – триклинная; *б*, *в* – моноклинные, *г* – *ж* ромбические; *з*, *и* тетрагональные; *к* – тригональная (ромбоэдрич.), *л* гексагональная; *м* – *о* кубические. Тип решетки: *а*, *б*, *г*, *з*, *к*, *м* – примитивный, *в*, *д*, *л* – базоцентрированный, *е*, *и*, *н* объемноцентрированный, *ж*, *о* – гранецентрированный.

координации атомов (слоистые, цепные, каркасные, координац. структуры). При изменении т-ры или давления структура К. может измеияться. Существование у данного в-ва неск. кристаллич. модификаций (фаз) наз. *полиморфизмом*. Нек-рые кристаллич. структуры метастабильны, напр. алмаз, к-рый не переходит а графит при обычных условиях. В то же время разные соед. могут иметь одинаковую кристаллич. структуру (см. *Изоморфизм*).

Распределение К. по пространств. группам симметрии – по точечным группам (классам) и сингониям – неравномерно. Как правило, чем проще хим. ф-ла в-ва, тем выше симметрия его К. Так, почти все металлы имеют кубич. или гексагон. структуру, основанную на т. наз. *плотной упаковке* атомов. Усложиение хим. ф-лы в-ва ведет к понижению симметрии его К. и увеличению размеров элементарных ячеек. *Молекулярные кристаллы* почти всегда относятся к низшим сингониям.

Тип хим. связи между атомами в К. определяет мн. их св-ва. *Ковалентные кристаллы* имеют высокую твердость, малую электрич. проводимость, большие показатели преломления. *Металлические кристаллы* хорошо проводят электрич. ток и тепло, пластичны, непрозрачны. Мол. К. легкоплавки. Более низкую атомную упорядоченность, чем К., имеют *жидкие кристаллы*, в-ва в *аморфнам состоянии*, недавно открытые *квазикристаллы*, полимеры, жидкости.

Совр. методы позволяют исследовать не только геом. атомную структуру К., но также магн. структуру или электрич. дипольную. Напр., распределение ядер и электронов в ферромагиитном К. можно описать с помощью обычной пространств. симметрии, но если учесть распределение в нем магн. моментов (рис. 9, *г*), то обычной классич. симметрии уже недостаточно. В этом случае используют понятия антисимметрии и цветной симметрии. Такую антисимметрию можно истолковать так: при применении преобразования симметрии часть фигуры м. б. не только равна себе, но и «антиравна», что можно условно описать как измеиение знака или цвета – черный на белый (рис. 10). Существует 58 групп точечиой антисимметрии $G_0^{3,a}$ и 1651

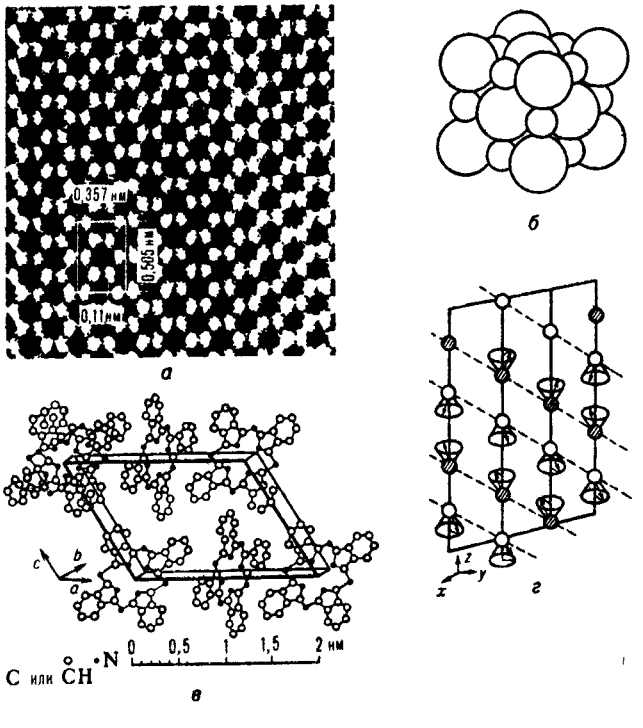


Рис. 9. Примеры атомных структур: *а* – алмаз [электронная микрофотография высокого разрешения, расположение атомов в проекции на плоскость (110)]; *б* NaCl (изображение структуры в соприкасающихся шарах); *в* фталоцианин (расположение молекул в элементарной ячейке); *г* – ферримагнитный кристалл [распределение магн. моментов (показаны стрелками) атомов в элементарной ячейке, описываемое с помощью обобщенной симметрии.

пространств. групп антисимметрии $G_3^{3,a}$ (шубиковские группы). Если добавочная перемеиная приобретает не два значения, а несколько (возможны числа 3, 4, 6, 8, ..., 48), то возникает цветная симметрия Белова. Так, известна 81 точечная группа $G_0^{3,u}$ и 2942 группы $G_3^{3,u}$. Развит и аппарат симметрии в пространстве 4, 5 измерений, позволяющий описывать сверхпериодичные, т. наз. соразмерные и несоразмериые структуры сегнетоэлектриков, магн. и иных структур.

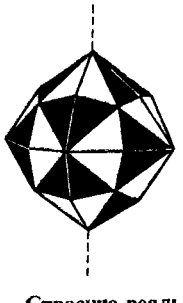


Рис. 10. Фигура, описываемая точечной группой антисимметрии

Строение реальных К. Неравновесные условия кристаллизации приводят к разл. отклонениям формы К. от плоских граней – к округлым граням и ребрам (вициналям), возникновению пластинчатых, игольчатых, нитевидных (см. *Нитевидные кристаллы*), ветвистых (дендритных), К. типа снежинок. Если в объеме расплава образуется сразу большое число центров кристаллизации, то разрастающиеся К., встречаясь друг с другом, приобретают форму неправильных зерен. Нередко возникают микроскопич. двойники и др. сростки. При выращивании К. не стремятся обязательно получить их в правильной кристаллографич. огранке, главный критерий качества – однородность и совершенство

атомной структуры, отсутствие ее дефектов. Нек-рым К. при выращивании придается форма требуемого изделия - трубы, стержня, пластинки.

Вследствие нарушения равновесных условий роста и захвата примесей при кристаллизации, а также под влиянием разл. рода внеш. воздействий идеальная трехмерно-периодич. атомная структура К всегда имеет те или иные нарушения. К ним относят точечные дефекты - вакансии, замещения атомов осн. решетки атомами примесей, внедрение в решетку инородных атомов, дислокации и др. (см. *Дефекты* в кристаллах). Введение небольшого числа атомов примеси, замещающих атомы осн решетки, используют в технике для придания нужных физ св-в К., как, напр., в случае легирования.

Захват атомов примесей гранями К. приводит к секториальному строению Может происходить и периодич. изменение концентрации захватываемой примеси, что дает зонарную структуру. Кроме того, при росте К. почти неизбежно образуются макроскопич. дефекты - включения, напряженные области и т. д.

Большинство реальных К. имеют мозаичное строение: они разбиты на блоки мозаики - небольшие ($\sim 10^{-4}$ см) области, в к-рых порядок почти идеален, но к-рые разориентированы по отношению друг к другу на малые углы (приблизительно неск. мин). В то же время удается получить нек-рые синтетич. К. высокой степени совершенства, напр. бездислокационные К. Si, Ge и др.

Изучение их составляет предмет *Кристаллохимии.*

Физические свойства К. Обусловлены атомно-кристаллич. структурой, ее симметрией, силами связи между атомами и энергетич. спектром электронов решетки, а нек-рые из св-в - дефектами идеальной структуры. Поляризуемость, преломление и поглощение света, электро- и магнитострикция, пьезоэлектричество и пьезомагнетизм, собственная проводимость математически описываются тензорами, ранг к-рых зависит от типа воздействия на К. и его отклика. При этом К. рассматривается как сплошная анизотропная среда. Анизотропию наглядно выражают пов-сти, описываемые ур-ниями с коэф. соответствующего тензора. Для К. данного класса можно указать симметрию его св-в. Симметрия физ. св-в в К. описывается группами точечной симметрии - одной из 32 кристаллографич. или 7 предельных (рис. 7). Так, в К. кубич. сингонии св-ва, выражаемые тензорами 2-го ранга (напр., прохождение света, тепловое расширение), изотропны и характеристич. пов-сти являются сферами (группа ∞/∞ или $\infty/\infty \cdot m$), но эти К. обладают анизотропией в отношении упругих, электрооптич., пьезоэлектрич. св-в. С понижением симметрии К., как правило, возрастает анизотропия их св-в. В нек-рых К. ионы, образующие решетку, располагаются так, что К. оказывается самопроизвольно (спонтанно) электрически поляризованным (пироэлектрики). Пироэлектричество возможно в 10 классах, имеющих одну ось симметрии или плоскость симметрии. Пьезоэлектричество возможно в К. 20 классов без центра симметрии. Проводимость и др. электронные св-ва К. связаны с квантовомех. характером движения в них своб. электронов, к-рые вследствие дифракции на кристаллич. решетке в нек-рых направлениях распространяться не могут, возникает т. наз. запрещенная зона. К. с полностью заполненными зонами валентных электронов - *диэлектрики.* В металлах электронов в зоне проводимости много, они хорошо проводят электрич. ток.

Ряд св-в К. - прочность, пластичность, окраска, люминесцентные св-ва и др. - зависят от кол-ва и типов дефектов в К. В бездислокационных К (Ge, Si), а также в нитевидных прочность в 10-100 раз больше, чем в обычных К., и достигает теоретич. значений Окраска мн. К. связана с наличием в них тех или иных примесных атомов.

Применение К. основано на св-вах или сочетании св-в многих из них, напр. высокой твердости и прозрачности (алмаз), а также на способности откликаться на внеш. воздействия, в частности преобразовывать одно физ поле в другое. Пьезо- (кварц и др.) и сегнетоэлектрич. К. (напр., $BiTiO_3$) применяют в радиотехнике, К. с полупроводниковыми св-вами (Si, Ge и др.) - в электронике. К. галогенидов щелочных металлов, сапфира и др. используют как оптич. материалы. Исключит. значение имеют ионные К. для лазерной техники - рубин, иттрий-алюминиевый гранат и др., полупроводниковые лазерные кристаллы. В технике управления световыми пучками используют К., обладающие электрооптич. св-вами. Для удвоения частоты лазерного излучения применяют оптич. К. (KH_2PO_4 и др.), для измерения слабых изменений т-ры - пироэлектрич. К., для осуществления и измерения малых мех. и акустич. воздействий - К. пьезоэлектриков, пьезомагнетиков, пьезорезисторов и т. п. Высокие мех. св-ва сверхтвердых К. (алмаз) используют при обработке материалов и в бурении. К. корунда Al_2O_3 применяют в оптич. лазерах, в ювелирном деле и др.

Лит Костов И, Кристаллография, пер с болг, М, 1965, Бокий Г Б, Кристаллохимия, 3 изд, М, 1971, Сиротин Ю И, Шаскольская М П, Основы кристаллофизики, 2 изд, М, 1979, Современная кристаллография, т 1-4, М, 1979-81, Шафрановский И И, Симметрия в природе, 2 изд, Л, 1985

Б К Вайнштейн

КРИТИ́ЧЕСКИЕ ЯВЛЕ́НИЯ, особенности в поведении в-ва, наблюдаемые вблизи критич. точек однокомпонентных систем и р-ров (см. *Критическое состояние*), а также вблизи точек *фазовых переходов* II рода. Важнейшие К. я. в окрестности критич. точки равновесия жидкость - газ: увеличение *сжимаемости* в-ва, аномально большое поглощение звука, резкое увеличение рассеяния света (т. наз. критич. опалесценция), рентгеновских лучей, потоков нейтронов; изменение характера броуновского движения; аномалии вязкости, теплопроводности и др. В окрестности *Кюри точки* у ферромагнетиков и сегнетоэлектриков наблюдается аномальное возрастание магн. восприимчивости или диэлектрич. проницаемости соотв., вблизи критич. точек р-ров - замедление взаимной диффузии компонентов. К. я. могут наблюдаться и вблизи точек т. наз. слабых фазовых переходов I рода, где скачки энтропии и плотности очень малы и переход, т. обр., близок к фазовому переходу II рода, напр. при переходе изотропной жидкости в нематич. жидкий кристалл. Во всех случаях при К. я. наблюдается аномалия теплоемкости. К. я. оказывают влияние и на кинетику хим. процессов вблизи критич. значений параметров состояния. В частности, скорость гетерог. р-ций в диффузионной области протекания перестает зависеть от состава системы. Скорость бимолекулярных р-ций с малой энергией активации вблизи критич. точки резко замедляется.

Эксперим. исследование К. я. сильно затруднено из-за того, что вблизи критич. состояния система чрезвычайно чувствительна к внеш. воздействиям. Характер критич. аномалий искажается в результате гравитации (гидростатич. градиент давления приводит к заметной неоднородности плотности вблизи критич. точки жидкости), температурной неоднородности (тепловое равновесие не устанавливается в течение мн. часов или даже суток), наличия примесей.

Совр. флуктуац. теория К. я. рассматривает их с единой точки зрения как кооперативные явления, обусловленные св-вами всей совокупности частиц. У всех объектов существуют физ. св-ва, температурная зависимость к-рых вблизи точек переходов разл. природы одинакова или почти одинакова. Это - т. наз. параметры порядка, флуктуации к-рых вблизи точек переходов аномально растут. Для чистых жидкостей таким параметром является плотность; для р-ров, в т. ч. полимерных и мицеллярных, - состав; для ферромагнетиков и сегнетоэлектриков - намагниченность и поляризация соотв.; для смектич. жидких кристаллов - амплитуда волны плотности и т. п. Предполагается, что термодинамич. ф-ции в-ва вблизи его критич. точки одинаковым образом зависят от т-ры и параметра порядка при соответствующем выборе термодинамич. переменных (т. наз. изоморфность К. я.). Эксперим. переменные могут не совпадать с изоморфными, тогда характер критич. аномалий меняется. Гипотеза изоморфности К. я. позволяет описать св-ва сложного объекта вблизи критич. точки, напр. многокомпонентного р-ра, на языке простой («идеальной») системы. Для такой системы зависимости разных св-в от

величины $t = (T - T_к)/T_к$, где T – т-ра, $T_к$ – критич. т-ра, и от параметра порядка имеют вид степенных ф-ций, причем показатели степени, определяемые экспериментально, одинаковы или очень близки для разл. систем; они наз. критич. показателями.

Классич. теория К. я. восходит к Дж. Гиббсу и Я.Ван-дер-Ваальсу; в наиб. общей формулировке термодинамич. потенциалы предполагаются аналит. ф-циями и м. б. представлены разложением в ряд по степеням параметра порядка (разложение Ландау). Флуктуации предполагаются малыми, поэтому их учет не меняет характера критич. аномалий термодинамич. и кинетич. величин, возникают лишь малые поправки. Для нек-рых объектов, напр. сверхпроводников и сегнетоэлектриков, в экспериментально достижимой окрестности фазового перехода К. я. хорошо описываются классич. теорией, т. е. флуктуации параметра порядка не оказывают существ. влияния на характер критнч. аномалий. Это связано с особениостями межмол. взаимодействия. Если оно проявляется на расстояниях, существенно превышающих среднее расстояние между частицами, то установившееся в в-ве среднее силовое поле почти не искажается флуктуациями и К. я. обнаруживаются лишь вблизи точки перехода. Если же силы взаимод. достаточно быстро убывают с расстоянием, флуктуации играют значит. роль, К. я. возникают задолго до подхода к критич. точке и не описываются классич. теорией. К. я. носят классич., нефлуктуационный характер и в т. наз. трикритич. точке на диаграмме состояния, где линия фазовых переходов I рода переходит в линию фазовых переходов II рода, напр. в трикритич. точке λ-переходов в р-ре $^3He - {}^4He$.

Флуктуац. теория К. я. базируется на гипотезе масштабной инвариантности (скейлинг), осн. положение к-рой состоит в том, что флуктуации параметра порядка (плотности, концентрации, намагниченности и т. п.) вблизи критич. точки велики. Радиус корреляции r_c (величина, близкая по смыслу к среднему размеру флуктуации, единств. характерный масштаб в системе) значительно превосходит среднее расстояние между частицами. Можно сказать, что в-во в критич. области по своей структуре – это «газ», состоящий из капель, размер к-рых r_c растет по мере приближения к критич. точке. В критич. точке радиус корреляции становится бесконечно большим. Это означает, что любая часть в-ва в точке перехода «чувствует» изменения, произошедшие в остальных частях. Наоборот, вдали от критич. точки флуктуации статистически независимы и случайные изменения состояния в данной части не сказываются на св-вах системы в др. ее частях. Наглядным примером может служить критич. опалесценция. В случае рассеяния на независимых флуктуациях (т. наз. рэлеевское рассеяние) интенсивность рассеянного света $I \sim 1/\lambda^4$ (λ – длина волны света) и имеет симметричное распределение в пространстве; при критич. опалесценции $I \sim 1/\lambda^2$ и имеет распределение, вытянутое в направлении падающего света.

Гипотеза масштабной инвариантности устанавливает универсальные соотношения между критич. показателями, так что лишь два показателя остаются независимыми. Эти соотношения позволяют определить *уравнение состояния* и вычислить затем разл. термодинамич. величины по сравнительно небольшому эксперим. материалу. Наиб. распространение получила т. наз. линейная модель ур-ния состояния, содержащая лишь два параметра, определяемых экспериментально, помимо критич. параметров в-ва. Численные значения критич. показателей зависят от размерности пространства и от характера симметрии параметра порядка. Напр., если параметр порядка – скаляр (плотность, концентрация) или одномерный вектор (намагниченность анизотропного ферромагнетика), то К. я. в таких системах характеризуются одинаковыми критич. показателями, т. е. входят в один и тот же класс универсальности.

Гипотеза масштабной инвариантности обобщается и на кинетич. явления (динамич. скейлинг). Предполагается, что вблизи критич. точки кроме характерного размера r_c существует также характерное время τ_c – время релаксации критич. флуктуаций, растущее по мере приближения к точке перехода. На расстояниях порядка r_c $\tau_c = r_c^2/D$, где D – кинетич. характеристика, имеющая разл. смысл для фазовых переходов разной природы. Так, для критич. точки жидкость – газ D – коэф. температуропроводности, в р-рах D – коэф. взаимной диффузии компонентов. Для всех жидкостей и р-ров D определяется по ф-ле Стокса–Эйнштейна: $D = kT/6\pi\eta r_c$, где k – постоянная Больцмана, η – сдвиговая вязкость. Отсюда следует, что в критич. точке ($r_c \to \infty$) $D \to 0$, а $\tau_c \to \infty$. С уменьшением коэф. D и ростом τ_c связано аномальное сужение полосы мол. рассеяния света и аномальное поглощение звука вблизи критич. точек жидкостей и р-ров. Изменение т-ры в звуковой волне приводит к отклонению ф-ции распределения флуктуаций от ее равновесного значения. Релаксация ф-ции распределения к равновесному значению происходит по диффузионному механизму, т. е. является диссипативным процессом. При частоте звука, сравнимой с обратным временем релаксации τ_c^{-1}, звук практически полностью затухает, пройдя расстояние, равное всего неск. длинам волн. Кинетич. масштабная инвариантность объясняет также экспериментально наблюдаемое бесконечное увеличение коэф. теплопроводности и сдвиговой вязкости в критич. точках жидкостей.

Лит Фишер М., Природа критического состояния, пер с англ., М., 1986, Ма Ш., Современная теория критических явлений, пер с англ., М., 1980, Паташинский А З., Покровский В Л., Флуктуационная теория фазовых переходов, 2 изд., М., 1982, Анисимов М А., Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах, М., 1987 *М А Анисимов*

КРИТИ́ЧЕСКОЕ СОСТОЯ́НИЕ (критич. фаза), состояние двухфазной системы, в к-ром сосуществующие в равновесии фазы (напр., жидкость и ее насыщ. пар или две несмешивающиеся жидкости) становятся тождественными по всем своим св-вам. Параметры К. с. системы (давление $p_к$, т-ра $T_к$, объем $V_к$, состав $x_к$ и др.) наз. критич. параметрами. За пределами К. с. сосуществование рассматриваемых фаз в равновесии невозможно, система превращ. в однофазную (гомогенную). В этом смысле К. с. является предельным случаем двухфазного равновесия.

В К. с. поверхностное (межфазное) натяжение на границе раздела сосуществующих фаз равно нулю, поэтому вблизи К. с. легко образуются системы, состоящие из мн. капель или пузырьков (*эмульсии, аэрозоли, пены*). Вблизи К. с. резко возрастает величина флуктуаций плотности (в случае чистых в-в) и концентраций компонентов (в многокомпонентных системах), что приводит к значит. изменению ряда физ. св-в в-ва (см. *Критические явления*).

При приближении к К. с. св-ва сосуществующих в равновесии фаз (плотность, теплоемкость и др.) изменяются постепенно, без скачка. Поэтому К. с. наблюдается лишь при равновесии изотропных фаз [жидких и (или) газовых] или кристаллич. фаз с одинаковым типом решетки. Независимо от природы сосуществующих фаз (типа двухфазного равновесия) и числа компонентов в К. с. система имеет вариантность на 2 меньше, чем в обычном гомогенном состоянии (см. *Фаз правило*)

В чистых в-вах (однокомпонентных системах) К. с. всегда имеет место для равновесия жидкость – пар (если в-во при критич. параметрах сохраняет свои хим. св-ва) На диаграмме состояния К. с. отвечает конечная точка кривой равновесия, наз. критич. точкой (К. с. нонвариантно). В табл. представлены критич. параметры $T_к$ и $p_к$ ряда в-в.

Изотермы на диаграммах $p - V$ (рис. 1) при т-рах ниже $T_к$ представляют собой ломаные линии с горизонтальными участками $a_1 - b_1$, $a_2 - b_2$, ... Геом. место точек типа a и b образует пограничную кривую aKb, разделяющую области двухфазного состояния (сосуществующих жидкости и пара) и гомогенных состояний – чистой жидкости (ветвь aK) и пара (ветвь Kb). При $T_к$ изотерма является плавной кривой, имеющей точку перегиба с горизонтальной касательной. Выше $T_к$ ни при каких давлениях невозможно существование жидкости в равновесии с паром. Ур-ния критич. точки имеют вид:

$$(\partial p/\partial V)_{T_к} = 0,$$
$$(\partial^2 p/\partial V^2)_{T_к} = 0.$$

Согласно этим ур-ниям, в К.с. давление в системе не изменяется при изотермич. изменении объема. Слабая зависимость давления от объема может сохраняться в значит. интервале т-р и давлений вдали от критич. точки.

Иногда К.с. наблюдается в равновесии двух кристаллич. модификаций. Напр., Zr имеет две модификации с гранецентрир. кубич. решетками, параметры к-рых сближаются с ростом давления и т-ры и становятся идентичными при 350–400 °С и (20–22)·10^8 Па.

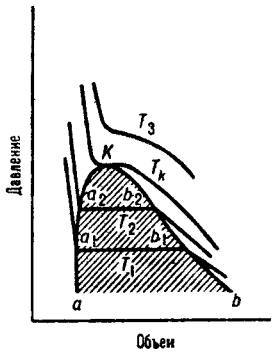


Рис. 1. Диаграмма равновесия жидкость – пар для чистого в-ва. T_1, T_2, T_K, T_3 – изотермы, K – критич. точка, aKb – пограничная кривая; заштрихована область двухфазного равновесия.

В двойных системах К.с. всегда заканчивается равновесное сосуществование жидкой и паровой фаз, как и в чистых в-вах. Для нек-рых систем с ограниченной взаимной р-римостью компонентов существуют, кроме того, К.с. как предельные случаи равновесного сосуществования двух жидких, двух газовых или двух кристаллич. фаз (твердых р-ров). В иек-рых случаях возможное в принципе К.с. может ие реализоваться, если на рассматриваемое двухфазное равновесие накладывается равновесие др. фаз (иапр., при понижении т-ры или повышении давления начнется кристаллизация одиой или обеих жидких фаз).

На диаграмме состояния двойиой системы К.с. отвечает критич. кривая. Для любого типа двухфазного равиовесия К.с. может быть изображено точкой иа диаграмме в координиатах хим. потеициал i-го компонента μ_i – молярная доля этого компоиеита x_i (рис. 2). Ур-ния К.с. имеют вид:

$$(\partial\mu_i/\partial x_i)_{p_K,T_K} = 0,$$
$$(\partial^2\mu_i/\partial x_i^2)_{p_K,T_K} = 0.$$

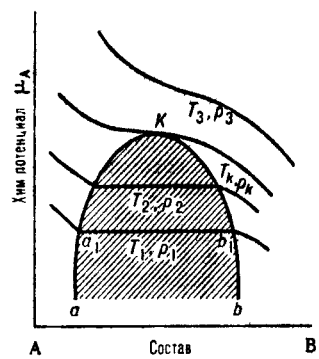


Рис. 2. Зависимость хим. потенциала μ_A компонента А двойной системы А – В от состава. T_1p_1, T_2p_2, T_Kp_K, T_3p_3 – изотермы-изобары, K – критич. точка, aKb – пограничная кривая; заштрихована область двухфазного равиовесия, в к-рой хим потеициал ие зависит от состава.

Согласно этим ур-ниям, в К.с. компонента μ_i не изменяется при изобарно-изотермич. изменении состава системы. Слабая зависимость μ_i от состава может сохраняться в значит. температурном диапазоне вдали от T_K.

Равиовесие жидкость – газ на плоской диаграмме состояния в координатах давление – состав изображается изотермами (рис. 3), к-рые состоят из кривых кондеисации (сплошные

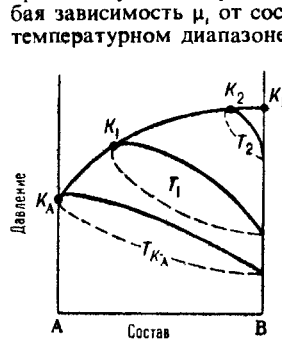


Рис 3. Диаграмма равиовесия жидкость газ для двойной системы А В. T_{K_A}, T_1, T_2 – изотермы, $K_AK_1K_2K_B$ критич кривая, K_A и K_B – критич. точки чистых А и В соответственно.

линии) и кривых кипения (пунктир). Эти кривые замыкаются в критич. точках K_1, K_2, ..., геом. место к-рых $K_AK_1K_2K_B$ является проекцией пространств. критич. кривой в данной системе координат. Критич. кривая заканчивается в критич. точках чистых компонентов K_A и K_B соответственно. По мере повышения т-ры область двухфазиого состояния системы уменьшается, стягиваясь при T_K в точку, совпадающую с критич. точкой более летучего компонента, напр. K_B.

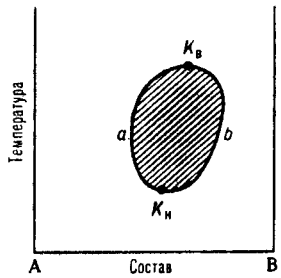


Рис. 4. Диаграмма равновесия жидкость – жидкость для двойной системы А – В. $K_в$ и $K_н$ – верхняя и нижняя критич. точки смешения (р-римости) соотв., $aK_вbK_н$ – пограничная кривая; заштрихована область двухфазного равновесия.

Равновесие жидкость – жидкость может заканчиваться верхней критич. точкой смешения (р-римости) или ниж. критич. точкой смешения (р-римости), в зависимости от того, увеличивается или уменьшается взаимная р-римость компонентов с повышеиием т-ры. В общем случае система может иметь обе критич. точки; пограничиая кривая, отделяющая область гомогенного состояния системы при любых составах от области ее расслаивания иа две жидкие фазы, имеет вид замкнутого овала (рис. 4).

В двойных системах с ограниченной взаимной р-римостью газов иаблюдается К.с. для равновесия газ – газ. Экспериментально обнаружены только ниж. критич. точки смешения газов, хотя в принципе возможно существование и верх. точек. К.с. газов бывает двух типов. Первый обнаружен в смесях, одним из компонентов к-рых является Не. Расслаивание газовой смеси начинается в критич. точке менее

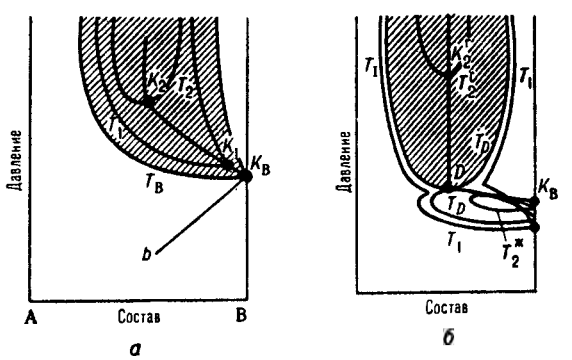


Рис 5 Диаграмма равновесия газ газ для двойной системы А – В. K_B критич точка менее летучего компонента В; заштрихована область двухфазного равновесия газ газ. *а* – равновесие газ – газ первого типа; T_B, T_1, T_2 – изотермы равновесия газ – газ, $K_BK_1K_2$ критич. кривая равновесия газ газ, bK_B – участок критич. кривой равновесия жидкость – газ; *б* равновесие второго типа: T_1, T_D, T^* – изотермы равновесия жидкость – газ, T_D, T_2^* – изотермы равновесия газ – газ, DK_2 – участок критич. кривая равновесия газ – газ, D – двойная критич. точка.

летучего компоиента (K_B на рис. 5,*а*). По мере повышения т-ры (изотермы T_1, T_2,...) интервал составов, соответствующих двухфазиому состояиию газовой смеси, сужается, а давление повышается. Вся критич. кривая расположеиа при более высоких давлеииях и т-рах, чем кривые равновесия жидкость – пар. В случае К.с. второго типа расслаивание газовой смеси иачинается при т-ре, для к-рой еще наблюдается равиовесие жидкость – пар, т.е. при т-ре ниже критич. точки менее летучего компонента K_B (рис. 5,*б*). Изотерма равновесия жидкость – газ соприкасается с изотермой равиовесия газ – газ в точке D, к-рая является двойной критич. точкой.

Для равновесия кристалл – кристалл К.с. было обнаружеио в случае системы палладий – водород (твердый р-р внедрения). Критич. параметры – 19,9 атм и 295,3 °С;

ииже этих значений существуют две кристаллич. фазы с одинаковой решеткой, но разл. содержанием водорода, выше – система является гомогениой Впоследствии было найдено К.с. и для твердых р-ров замещения, иапр. в системе NaCl – KCl.

Критич. кривые могут иметь особые точки, в к-рых термодинамич. поведение системы отличается от поведения в остальных точках критич. кривой. Особыми точками являются, напр., критич. точки равновесия жидкость – пар в случае бесконечио разбавленных р-ров. Их особенность состоит в том, что в пределах $x_i \to 0$ значения нек-рых св-в системы зависят от пути подхода к этому пределу. Напр., парциальный молярный объем р-рителя равен молярному объему чистого р-рителя только в том случае, если переход $x_i \to 0$ происходит при давлениях и т-рах, к-рые являются критич. параметрами для чистого р-рителя, вдали от критич. точки парциальный молярный объем р-рителя в бесконечно разбавленном р-ре при любых т-рах и давлениях равеи молярному объему чистого р-рителя. Критич. точка азеотропной смеси, а также точки минимума или максимума на критич. кривой тоже считаются особыми. Для системы, показанной на рис. 5,*б*, особой точкой считается точка *D*, т. к. в ней кривые зависимости составов равновесных жидкости и пара от давления измеияют направлеиие иа противоположное.

В *многокомпонентных системах* также возможны двухфазные равновесия разл. типов, окаичивающиеся К.с. В тройиых системах критич. точки образуют критич. пов-сть с несколькими особыми точками. Наиб. важно появлеиие критич. точек высшего порядка, в к-рых сливаются критич. кривые равновесий жидкость – жидкость (в присут. газовой фазы) и жидкость – пар (в присут. второй жидкой фазы).

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ

В-во	$T_к$, К	$p_к$, МПа	$V_к$, 10^6 м³/моль
He	5,19	0,227	57,4
H_2	33,24	1,30	65,0
Ne	44.4	2,654	41,7
N_2	126,25	3,400	90,1
CO	132,93	3,499	93,0
Ar	150,65	4,86	74,67
O_2	154,58	5,043	78
CH_4	190,66	4,626	99,38
Kr	209,39	5,49	91,9
Xe	289,74	5,83	118,29
CO_2	304,13	7,375	94,04
C_2H_6	305,33	4,871	147,1
SF_6	318,687	3,760	200,1
C_3H_8	369,85	4,247	200,0
H_2S	373,6	9,007	97,4
SO_2	430,7	7,88	122
SO_3	491.4	8,49	126
H_2O	647.30	22,12	56
Hg	1460	166,1	48
Li	3200	68,9	66

Осн. положения классич. (феноменологич.) теории К.с. были сформулированы Дж. Гиббсом и обобщены Л. Д. Ландау. Эта теория позволяет предсказать поведение в-ва в К.с. по известным св-вам двухфазного состояния. Расчеты по совр. флуктуац. теории дают более точное соответствие опытиым данным.

Изучение К.с. имеет важное практич. зиачение. Ми. технол. процессы, в частности нефте- и газодобывающие, высокотемпературные энергетические, протекают в условиях, близких к критич. параметрам систем, и в закритич. области параметров. Для разработки и проектирования таких процессов важно знать общую картину фазовых равновесий, включая все их границы (критич. кривые), а также особенности поведения систем вблизи К.с. и в закритич. области.

Лит.: Фишер М., Природа критического состояния, пер. с англ., М., 1968; Циклис Д.С., Расслоение газовых смесей, М., 1969; Кричевский И.Р., Термодинамика критических бесконечно разбавленных растворов, М., 1975; Хазанова Н. Е., Системы с азеотропизмом при высоких давлениях, М., 1978. См. также лит. при ст. *Критические явления*.

Н. Е. Хазанова

КРОВЕЗАМЕНИ́ТЕЛИ (корректоры крови), осуществляют в организме одну или неск. ф-ций крови. По лечебиому действию и функцион. **активности** подразделяются иа 6 оси. групп.

1) Гемодинамич. (противошоковые) К. выполияют роль плазмы и восстанавливают гемодинамику и микроциркуляцию при кровопотере и шоке, а также объем циркулирующей жидкости за счет ее осмоса из тканей. К ним относятся: полиглюкин (СССР) – декстраи с мол. м. 60000 ± 10000 в изотоиич. р-ре NaCl, циркулирующий в кровеносном русле 3–4 сут, и подобиые ему препараты; макродекс (Швеция, США) и иитрадекс (Англия); реополиглюкнн (СССР) – декстран с мол. м. 35000 ± 5000, циркулирует 2–3 сут, умеиьшает агрегацию формеиных элементов крови, в т. ч. эритроцитов, способствуя редепонированию крови из капиллярной системы; желатииоль (СССР) – частично гидролизованная желатииа с мол. м. ок. 20 000 и его аналоги – геможель (ФРГ), желофузин (Швейцария), плазмажель (Франция).

2) Дезинтоксикац. К. используют при иитоксикациях разл. этиологии. Механизм действия обусловлен, по-видимому, их способиостью связывать токсииы и выводиться вместе с ними из организма. Осн. представители: гемодез и неогемодез (СССР) – водно-солевые р-ры поливинилпирролидона с мол. м. ок. 12 000 и 8 000 соотв.; перистои Н (ФРГ) – водиый р-р поливинилпирролидона с мол. м. ок 8000 с 5%-ной глюкозой и неокомпенсан (Австрия). Аналогичным эффектом обладает полидез (СССР) – поливиниловый спирт. с мол. м. ок. 10 000 в изотоиич. р-ре NaCl. Препараты полностью выводятся из оргаиизма.

3) К. для пареитерального (т. е. минуя пищеварит. тракт) питания. К ним относятся гидролизаты белков (смесь аминокислот и пептидов): гидролизат казеина, гидролизин, аминопептид, амикии (все – СССР), амииозол (Швеция) и др.; смеси разл. L-амииокислот: полиамин (СССР), мориамин (Япония), аминофузии (ФРГ); эмульсии растит. масел: иифузолипол (СССР), иитралипид (Швеция), липофундин S (ФРГ).

4) Регуляторы водно-солевого и кислотно-щелочного баланса крови примеияют для восполнения кровопотери в кол-ве, превышающем ее в 3–4 раза, с целью стабилизации объема циркулирующей плазмы, улучшеиия реологич. св-в крови, нормализации ее ионного состава и pH. К ним относятся изотоиич. р-р NaCl, р-р Рингера – Локка, содержащий NaCl, $CaCl_2$, KCl, $NaHCO_3$ и глюкозу, а также солевые р-ры ацесоль, трисоль, лактасол (СССР) и др. К этой группе отиосятся осмодиуретики – р-ры маннита и сорбита.

5) К.-переиосчики кислорода, функцион. заменители эритроцитов крови. Разрабатываются иа основе фторуглеродов и гемоглобина человека и животных, заключенного в искусств. газопроницаемую оболочку.

6) К. комплексного действия. К ним относятся: полифер (СССР) – комплекс иоиов Fe с декстраном, стимулирующий гемодинамич. и гемопоэтич. (кроветворную) ф-ции; реоглюман (СССР) – смесь декстрана (мол. м. ок. 35 000), маннита и $NaHCO_3$, усиливающая гемодинамич. и диуретич. ф-ции.

Лит.: Итоги науки и техники, сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 16, М., 1981, с. 254–98; Справочник по переливанию крови и кровезаменителей, под ред. О. К. Гаврилова, М., 1982; Сидляров Д. П. [и др.], «Гематология и трансфузиология», 1983, № 7, с. 51–56; «Biomaterials, Artificial Cells and Artificial Organs. An International Journal», 1987, v. 15, № 2.

А. А. Хачатурьян, П. И. Афонин

КРО́НЫ (от греч. chróma – цвет, краска), синтетич. неорг. пигменты желтого и красного цвета. По хим. составу – хроматы (см. табл.).

Для свинцовых К. оптим. размер частиц 0,67 мкм (желтые К.) и 1 мкм (красные К.); красные отличаются от оранжевых более крупными частицами чешуйчатой формы. Раств. в минер. к-тах и щелочах; атмосферостойки. Желтые К. иа свету темнеют, термостойки до 90 °С; ораижевые и

красные К. термостойки до 600 °С, пассивируют черные металлы.

Желтые К. получают совместным осаждением хромата и сульфата Pb из р-ров или суспензий гидроксоацетатов, нитратов, нитритов или хлоридов Pb смесью дихромата К или Na с серной либо соляной к-той и добавками модификаторов – гидроксидов Al, Si, Sn, Sb, Ti и орг. ПАВ. Полученный осадок промывают, сушат и размалывают. Иногда с целью экономии хроматы осаждают тонким слоем на пов-сти высокодисперсных наполнителей, получая оболочковые (керновые) пигменты.

Оранжевые и красные К. получают аналогично желтым, но в основной среде (pH 9), заменяя к-ту на щелочь.

СОСТАВ И СВОЙСТВА КРОНОВ

Кроны	Состав	Плотн., г/см³	pH (водной вытяжки)	Укрывистость, г/м²	Маслоемкость, г/100 г
Свинцовые *					
светло-желтые	(1–4)$PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	5,75	5,0–7,5	40–50	13–30
желтые	(12–14)$PbCrO_4 \times$ $\times PbSO_4$	5,8–6,2	5,0–7,5	45–60	10–25
оранжево-красные	$PbCrO_4 \cdot PbO$	6,0	8,5	45–50	7–10
Свинцово-молибдатные	$7PbCrO_4 \cdot PbMoO_4 \times$ $\times PbSO_4$	5,6–6,0	7,0	15–23	20–22
Цинковые					
грунтовочный	$ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$	3,6	7,0–7,2	220	20–60
малярный	$3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \times$ $\times K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$	3,5	6,5	120	20–30
Стронциевый	$SrCrO_4$	3,75	7,5	90	25
Бариево-калиевый	$BaCrO_4 \cdot K_2CrO_4$	3,65	8,0	160	15

* Тип кристаллич. решетки: у светло-желтых ромбич., у желтых – моноклинная, у оранжево-красных – тетрагональная.

Желтые К. применяют для изготовления всех видов красок, но из-за ядовитости их заменяют желтыми железооксидными и орг. пигментами; оранжевые и красные используют в грунтах по стали и атмосферостойких лакокрасочных покрытиях.

Свинцово-молибдатные К. – красные, оттенки зависят от размера частиц (0,4–1,2 мкм). Светостойки и атмосферостойки. Синтезируют аналогично свинцовым К., добавляя в р-р осадителя молибдат аммония. Применяют для изготовления эмалей, полиграфич. красок и для окраски пластмасс.

Из цинковых К. широко применяют: грунтовочный бледно-желтого цвета, характеризующийся плохими пигментными св-вами, но очень высокой антикоррозионной способностью; малярный, отличающийся хорошими пигментными св-вами, светостойкостью, малой р-римостью в воде. Цинковые К. получают осаждением смесью дихромата К с H_2SO_4 из водной суспензии ZnO. При безотходной технологии водную пасту ZnO обрабатывают хромовым ангидридом. Грунтовочный К. применяют исключительно в грунтах по черным и легким металлам и сплавам, малярный – для изготовления светло-желтых и зеленых (смеси с синими пигментами) красок и эмалей разл. назначения.

Стронциевый К. лимонно-желтый; плохо раств. в воде, раств. в к-тах, разлагается щелочами, термо-, свето- и коррозионностоек. Получают осаждением из р-ра $SrNO_3$ хроматом Na. Применяют в грунтах по легким металлам и в художеств. красках.

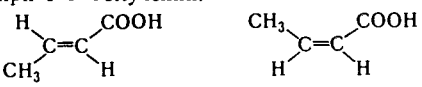
Бариево-калиевый К. – тусклого зеленовато-желтого цвета; раств. в к-тах. Обладает плохими пигментными св-вами. Получают прокаливанием при 700 °С смеси $BaCO_3$ и $K_2Cr_2O_7$. Применяют в грунтах по легким металлам.

Кальциевый К. $CaCrO_4$ желтый, термо- и коррозионностоек. Получают прокаливанием при 600 °С смеси CaO с Cr_2O_3. Применяют для изготовления грунтов с кремнийорг. и эпоксидными пленкообразующими.

Лит.: Беленький Е. Ф., Рискин И. В., Химия и технология пигментов, 4 изд., Л., 1974; Ермилов П. И., Индейкин Г. А., Толмачев И. А., Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы, Л., 1987.

П. И. Ермилов.

КРОТО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (2-бутеновая к-та), мол. м. 86,08, бесцв. кристаллы. Для *транс*-изомера (ф-ла I) т. пл. 71,4–71,7 °С, т. кип. 184,7 °С; d_4^{80} 0,964, n_D^{80} 1,4228; $\Delta H^0_{сгор}$ −2036,34 кДж/моль; pK_a 4,69 (20 °С); раств. в воде (17,6% при 20 °С, 6,56% при 40 °С), диэтиловом эфире. Для *цис*-изомера (изокротоновая к-та, ф-ла II) т. пл. 15,5 °С, т. кип. 169 °С; d_4^{20} 1,0267, n_D^{20} 1,4483; он менее устойчив и переходит в *транс*-изомер при нагревании. Обратное превращ. происходит при УФ облучении.



I

II

К. к. присоединяет по двойной связи водород, галогены, галогеноводороды с образованием масляной к-ты или галогеномасляных к-т. При обработке конц. HNO_3 получается смесь щавелевой и уксусной к-т. Эфиры К. к. вступают в сложноэфирную конденсацию, при действии сильных осиований претерпевают миграцию двойной связи.

Получают К. к. окислением кротонового альдегида или конденсацией малоновой к-ты с CH_3CHO. Применяют ее для синтеза 2- и 2,3-замещенных производных масляной к-ты, в т. ч. треонина. Этиловый эфир – р-ритель эфиров целлюлозы и пластификатор акриловых смол, виниловый эфир – сшивающий агент. Сополимеры К. к. широко используют в бумажной пром-сти. Сополимер с винилацетатом – заменитель шеллака. 4,6-Динитро-2-(1-метилгептил)фениловый эфир (караган) – фунгицид и акарицид.

Лит.: Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 7, N. Y., 1979, p. 218–26.

Д. В. Иоффе.

КРОТО́НОВАЯ КОНДЕНСА́ЦИЯ, взаимодействие двух молекул альдегидов или кетонов друг с другом в присут. оснований или к-т, сопровождающееся отщеплением воды и образованием α,β-непредельного карбонильного соед., напр.:

$$CH_3CHO + CH_3CHO \rightleftarrows CH_3CH(OH)CH_2CHO \rightleftarrows \rightleftarrows CH_3CH{=}CHCHO$$

Первая стадия процесса – синтез альдоля (см. *Альдольная конденсация*), к-рый обычно при комнатной т-ре или при нагр. дегидратируется. Кетоны реагируют в более жестких условиях, чем альдегиды. Образующееся в р-ции ненасыщ. карбонильное соед. может вступать в р-цию с исходными в-вами, напр.:

$$CH_3CH{=}CHCHO \xrightleftharpoons{CH_3CHO} CH_3CH{=}CHCH{=}CHCHO$$

$$2CH_3C(O)CH_3 \rightleftarrows (CH_3)_2C(OH)CH_2C(O)CH_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows (CH_3)_2C{=}CHC(O)CH_3 \xrightleftharpoons{CH_3C(O)CH_3}$$

$$\rightleftarrows (CH_3)_2C{=}CHC(O)CH{=}C(CH_3)_2$$

Механизм дегидратации альдоля зависит от природы катализатора (основания или к-ты), напр.:

$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CHO \xrightleftharpoons[BH^+]{B:} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCHCHO \xrightleftharpoons[B:,H_2O]{BH^+} CH_3CH{=}CHCHO$$

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}CH_2C(O)CH_3 \xrightleftharpoons{H^+} (CH_3)_2\underset{\displaystyle {}^+OH_2}{\underset{|}{C}}CH_2C(O)CH_3 \xrightleftharpoons[H^+,H_2O]{}$$

$$\rightleftarrows (CH_3)_2C{=}CHC(O)CH_3$$

К. к. широко используют для синтеза ненасыщ. альдегидов и кетоиов (напр., для пром. получения кротонового альдегида).

О К. к. ароматич. альдегидов с алифатич. или жирноароматич. карбоиильными соед. см. *Кляйзена – Шмидта реакция.*

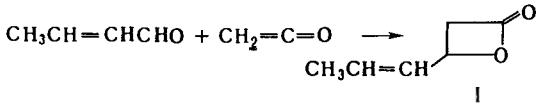
Лит. Ингольд К., Теоретические основы органической химии, пер. с англ., 2 изд., М., 1973, с. 824–28; Органикум (Практикум по органической химии), пер. с нем., т. 2, М., 1979, с. 138–47; Nielsen A. T., Houlihan W. J., The aldol condensation, N. Y., 1968 (Organic reactions, v. 16). См. также лит. при ст. *Альдольная конденсация.*

С. К. Смирнов

КРОТО́НОВЫЙ АЛЬДЕГИ́Д (2-бутеналь) $CH_3CH{=}CHCHO$, мол. м. 70,1. *транс*-К. а.–бесцв. жидкость с резким запахом; т. пл. −76,6 °С, т. кип. 104 °С; d_4^{25} 0,8495; n_D^{20} 1,4366; раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле, р-римость в 100 г воды – 19,2 г при 5 °С, 18,1 г при 20 °С. Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 84 °С, 75,7% К. а.). *цис*-К. а. малоустойчив, легко превращ. в *транс*-изомер.

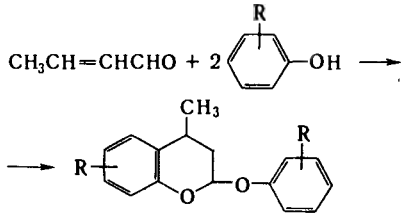
По хим. св-вам К. а. подобен *акролеину*. На воздухе постепенно окисляется. В зависимости от условий р-ции м. б. окислен до кротоновой, малеиновой, уксусной или щавелевой к-т. При восстановлении К. а. в присут. $NaBH_4$ или алкоголятов Al образуется кротиловый спирт $CH_3CH{=}CHCH_2OH$, при жидкофазном гидрировании в присут. комплексов металлов VIII гр. избирательно восстанавливается двойная связь.

К. а. присоединяет по двойной связи галогены, галогеноводороды, спирты; по р-ции Михаэля малоновый и ацетоуксусный эфиры; по р-ции Кнёвенагеля – цианоуксусный эфир; с аммиаком и аминами образует пиридиновые основания (р-ция Чичибабина), с анилином – хинальдин (р-ция Дёбнера – Миллера); с кетеном в присут. H_3BO_3 или ее Zn-солей – соед. ф-лы I, при пиролизе к-рого образуется сорбиновая к-та:



I

При взаимод. с замещенными фенола в CH_3COOH К. а. дает производные 2-феноксн-4-метилхромана:



К. а. быстро днмеризуется и полимеризуется прн хранении; с непредельными соед., амииами, спиртами образует сополимеры, напр. со стиролом – термопластичный сополимер.

В пром-сти К. а. получают кротоновой конденсацией ацетальдегида:

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CHO \rightarrow CH_3CH{=}CHCHO$$

Он м. б. получен также пиролизом смеси солей кротоновой и муравьиной к-т, отщеплением галогеноводорода от β-галогеномасляного альдегида и изомеризацией 2-бутен-1,4-диола.

Для идентификации К. а. используют оксим, т. пл. 119–120 °С, семикарбазон, т. пл. 198–199 °С, 2,4-динитрофеиилгидразои, т. пл. 190 °С. К. а. определяют потенциометрич. тнтрованием Br_2 в CH_3OH.

К. а. используют для получения бутанола, кротоновой и сорбиновой к-т, хинальдина. Сополимер К. а. с 1-виинл-2-пирролидоном – антикоагулянт крови.

Т. воспл. +8 °С, КПВ 2,95–15,5% по объему.

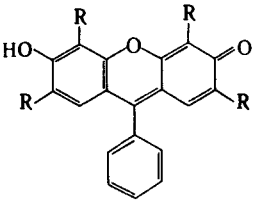
К. а.–сильный лакриматор, при попадании на кожу вызывает местную воспалит. р-цию с послед. изъязвлением верх. слоя кожи; ПДК 0,5 мг/м³.

Лит.: Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 7, N. Y., 1979, p. 207–18.

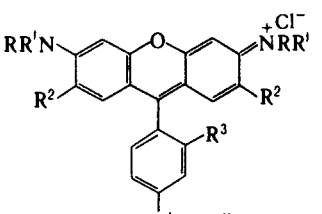
Л. А. Яновская.

КРУГОВО́Й ДИХРОИ́ЗМ, см. *Хироптические методы.*

КСАНТЕ́НОВЫЕ КРАСИ́ТЕЛИ (от греч. xanthós – желтый), группа красителей, содержащих фрагмент ксантена (см. *Дибензопираны*). По сравнению с соответствующими *арилметановыми красителями* из-за наличия мостикового атома кислорода спектр поглощения К. к. в видимой области, как правило, сильно смещен в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг), устойчивость окрасок к свету немного выше. Наиб. практич. значение имеют аналоги фталеиновых триарилметановых красителей ф-л I и II (относятся соотв. к гидрокси- и аминоксантеновым красителям).



I



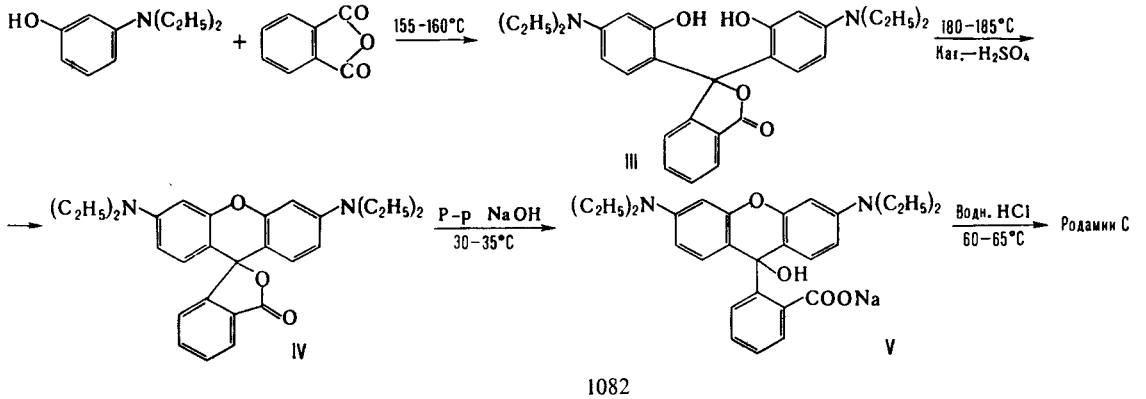
II

Флуоресцеин (I; R = H) – желтый кислотный краситель; получают коиденсацией резорцина с фталевым ангидридом при 175–195 °С (кат. – $ZnCl_2$). Галогенированием флуоресцеина синтезируют более глубоко окрашенные яркие кислотные красители – розовый эозин и красный эритрозии (I; R = Br или I соотв.).

Амино-К. к. группы родамина. Незамещенный родамин (II; R = R¹ = R² = R⁴ = H, R³ = COOH) – основной краситель, получаемый конденсацией *м*-аминофенола с фталевым ангидридом при 180 °С в присут. H_2SO_4. Большее значение имеют его алкилзамещенные – родамин С, родамин 6Ж и др., получаемые из фталевого ангидрида и соответствующих N-алкил-*м*-аминофенолов.

Различают симметричные родамины (С, Ж, 6Ж, 3С), у к-рых R и R¹ – одинаковые алкильные остатки, и несимметричные (R и R¹ – разные; напр. родамины 3ЖО, 4Ж); первые имеют большее значение. Родамины – красные с разл. оттенками основные красители, флуоресцирующие при комнатной т-ре.

Родамин С (II; R = R¹ = C_2H_5, R² = R⁴ = H, R³ = COOH) – ярко-красный с синим оттенком краситель. Его синтез (как и синтез гидроксиксантеновых красителей) протекает ступенчато через стадии образования диаминодигидрокситриарилметанового красителя (III), бесцв. лактона (IV) и бесцв. карбинольного соед. (V) по схеме:



Родамии Ж (II; R = C_2H_5, $R^1 = R^4 = H$, $R^2 = CH_3$, $R^3 = COOC_2H_5$) - ярко-красный краситель, отличающийся повыш. основностью; синтезируют из 2-этиламино-4-гидрокситолуола и фталевого ангидрида так же, как родамин С, но на заключит. стадии действием C_2H_5Cl при ~125 °С под давлением в присут. осиоваиий (сода, MgO) группу COOH превращают в сложиоэфирную.

Сульфородамин С (II; R = $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = R^4 = SO_3H$) - кислотный ярко-красный краситель; его получают коиденсацией *м*-диэтиламинофенола с 2,4-дисульфобензальдегидом в присут. H_2SO_4, нагревая вначале при 140-150 °С, затем при 185 °С, с послед. окислением лейкосоединиеиия действием $Na_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4.

Родамин 6Ж (II; R = C_2H_5, $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = COOC_2H_5$) - красиый с желтым оттенком краситель. Получают из фталевого ангидрида и *м*-моноэтиламинофенола тем же методом, что и родамин Ж. Родамин 4С, или 3С (II; R = $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = COOC_2H_5$) - краситель такого же цвета, что и родамин С, ио с большей чистотой и яркостью Получают из фталевого ангидрида и *м*-диэтиламинофенола так же, как и родамин Ж. Родамин 3ЖО (II; слева - R = $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$, справа - R = $R^1 = C_2H_5$, $R^2 = H$, $R^3 = COOC_2H_5$, $R^4 = H$) и родамин 4Ж (отличается от предыдущего радикалами слева - R = C_2H_5, $R^1 = H$) красители красного цвета соотв. с желтым и оранжевым оттеиками. Т. к. они построены несимметрично, фталеиновую конденсацию при их синтезе проводят в две стадии.

К. к. образуют яркие флуоресцирующие окраски, однако из-за низкой устойчивости к свету в текстильной пром-сти их примеияют очень ограиченно (в осн. аминокрасители для печати по шелку). К. к. широко используют для окрашивания бумаги, косметич. ср-в, в произ-ве сигиальных красок, чериил, карандашей, как цветообразующие компоиеиты для множительной техники и как оптич. квантовые генераторы. Из амииокрасителей получают яркие красные основные лаки. Na-Соль флуоресцеина благодаря интенсивной зелеиой флуоресцеиции (заметна при разбавлении $1:4\cdot10^7$) примеияют при изучеиии направления водных потоков.

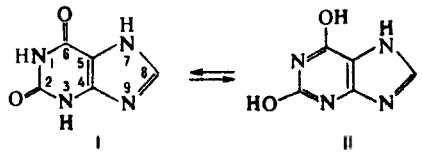
Гидрокси- и амино-К. к. - орг. люминофоры; из них наиб. важны родамины С, Ж, 6Ж. Флуоресцеин, его галогензамещенные и родамины - флуоресцентные индикаторы; в отличие от цветиых индикаторов их можно использовать в окрашеиных и мутных средах при осадительиом, комплексонометрич., окислит.-восстановит. и кислотно-осиовном титроваииях. Широко примеияют флуоресцеин и эозин как адсорбц. иидикаторы для аргентометрич. определений Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^- (тушеиие соотв. зеленой и красно-фиолетовой флуоресцеиции в коице титрования) и как кислотио-основные индикаторы (соотв. при pH 3,4-4,1 и 1-3 появление зелеиой флуоресцеиции).

Родамины - высокочувствит. реагеиты для экстракционно-флуориметрич. и экстракционно-спектрофотометрич. определений элемеитов. Образуют экстрагируемые бензолом (толуолом) ионные ассоциаты с ацидокомплексами ($GaCl_4^-$, $InBr_4^-$, $TlCl_4^-$, $AuCl_4^-$, $SbCl_5^-$, TaF_5^- и др.) или анионными хелатами металлов (напр., Sc^{3+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, РЗЭ) с салициловой и бензойной к-тами, 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолоиом, 8-гидроксихинолиием и его производными. Для нонных ассоциатов с разл. родаминами в спектрах поглощения и флуоресценции $\lambda_{макс}$ соотв. в областях 510-560 нм и 535-590 нм.

Лит.: Головина А. П., Левшин Л. В., Химический люминесцентный анализ неорганических веществ, М., 1978; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984, с. 188-96; Красовицкий Б. М., Болотин Б. М., Органические люминофоры, 2 изд., М., 1984

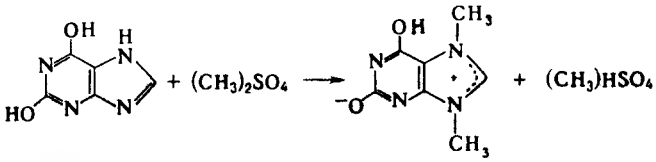
Л. В. Аршинч, А. П. Головина

КСАНТИ́Н (2,6-пуриндион, ф-ла I), мол. м. 152,12; бесцв. кристаллы, при нагр. разлагаются без плавления (с возгонкой); pK_a 0,8 (N-3), 7,4 (N-7), 11,1 (N-1); в УФ спектре $\lambda_{макс}$ (в нм) 267 (pH 2), 241 и 278 (pH 10); lg ε соотв. 4,01, 3,95 и 3,97. Легко раств. в формамиде, горячем глицерине, разб. к-тах и щелочах, плохо - в воде, этаноле, эфире. Существует в таутомерием равновесии с гидроксиформой II (равновесие сдвинуто влево):



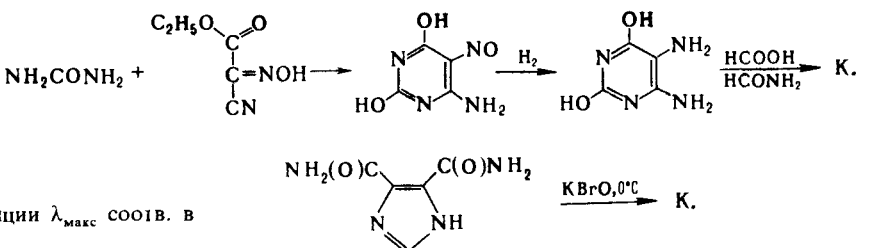
I II

С минер. к-тами К. образует легко гидролизующиеся соли (т-ра плавления перхлората 262-264 °С), с аммиачным р-ром $AgNO_3$ - нерастворимую серебряную соль. К. устойчив к действию горячих водных р-ров к-т и щелочей. При взаимод. с HCl при 200 °С разлагается на CO_2, NH_3, глицин и муравьиную к-ту. При окислении с помощью $KMnO_4$ или $KClO_3$ в присут. HCl образует аллоксаи (качеств. определение К.), при восстаиовлении с помощью Zn в HCl или амальгамой Na - 6-дезоксиксаитин; под действием P_2S_5 в пиридине превращ. в 6-тиоксантин, с $POCl_3$ в присут. H_2O образует 2,6-дихлорксантин. Электроф. замещение происходит в положение 8, напр. галогенирование приводит к 8-галогеиксантину, действие солей диазония в щелочной среде - к 8-азопроизводному, к-рое далее м. б. восстановлено до 8-аминоксантина или гидролизовано до мочевой к-ты. В щелочиой среде К. легко алкилируется сначала в положеиие 3, затем в положения 7 и 1 (в порядке уменьшения кислотности групп NH). Так, под действием диметилсульфата в зависимости от pH реакц. среды К. превращ. в 3,7-диметилксантин (теобромин), 1,3-диметилксантин (теофиллин) или 1,3,7-триметилксантин (*кофеин*). В нейтральной или слабокислой среде К. алкилируется диметилсульфатом по атомам N имидазольиого кольца с образованием бетаиновой формы пуринового основания:



К. *пуриновое основание*, входящее в состав нуклеиновых к-т в качестве минорного основания. В своб. состоянии в небольших кол-вах содержится в растениях, крови, тканях и выделениях животиых (в т. ч. в моче человека).

Получают К. из мочевины и этилового эфира изонитрозоцианоуксусной к-ты или из 4,5-дикарбамоилимидазола под действием щелочного р-ра KBrO:



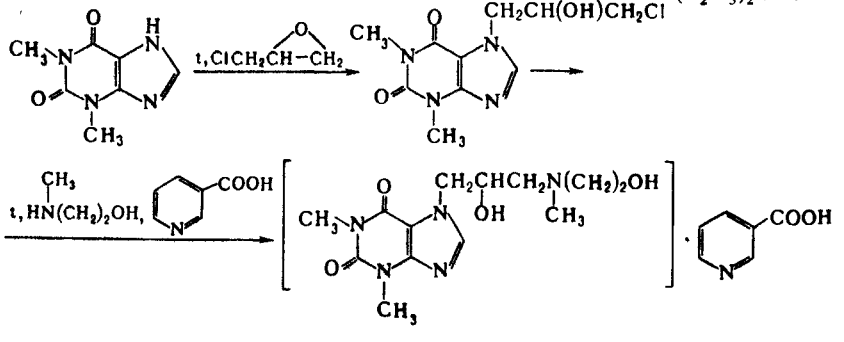
К. также м. б. получеи кипячением мочевой к-ты с формамидом, гидролитич. дезаминированием гуанидина, гидролизом иуклеиновых к-т, выделяемых из дрожжей, окислением гипоксантина в присут. фермента ксантиноксидазы. Последняя окисляет К. в мочевую к-ту - конечный продукт пуринового обмена в организме человека. На этой р-ции основано количеств. определение К. в биол. мате-

риале. К. также количественно определяют в виде серебряной соли.

Применяют К. для полусинтетич. получения пуриновых алкалоидов, гл. обр. теобромина и кофеина. К. обладает сильным диуретич. действием.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 8, М., 1969, с. 130–304; The chemistry of heterocyclic compounds, ed. by A. Weissberger, v. 24, N. Y., 1971, p.251–53. *И. М. Овчарова*

КСАНТИНО́ЛА НИКОТИНА́Т (компламин, ксавин, теоникол, никотинат 7-[2-гидрокси-3-(N-метил-β-гидроксиэтиламино)пропил]теофиллина, ф-ла I), бесцв. кристаллы; т. пл. 178–182 °С; раств. в воде, плохо – в этаноле. Получают из теофиллина по схеме:



К. н. расширяет периферич. сосуды, улучшает периферич. и мозговое кровообращение, уменьшает агрегацию тромбоцитов. Применяют для лечения сердечно-сосудистых и др. заболеваний, сопровождающихся нарушениями периферич. кровообращения. *Г. Я. Шварц.*

КСАНТОГЕНА́ТЫ (от греч. xanthós – желтый и gennáō – рождаю), соли и эфиры ксантогеновых к-т ROC(S)SH. Ксантогеновые к-ты – О-эфиры дитиоугольной к-ты – неустойчивые вязкие жидкости с непрятным запахом. К.– устойчивые соед. бледно-желтого цвета также с неприятным запахом. К. щелочных металлов раств. в воде, спиртах, низших кетонах, пиридине, ацетонитриле, практически не раств. в неполярных р-рителях. К. тяжелых металлов хорошо раств. в $CHCl_3$, CH_2Cl_2, ТГФ, бензоле, плохо – в воде, спирте, алифатич. углеводородах и эфире. Р-римость К. тяжелых металлов в воде возрастает в ряду: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^+, Co^{3+}, As^{3+}, Pb^{2+}, Tl^+, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}. К. тяжелых металлов по сравнению с К. щелочных металлов имеют более низкие т-ры плавления. Наиб. стабильны К., когда R – остаток вторичного спирта. Увеличение мол. массы или разветвление углеводородного фрагмента повышает стабильность К. Твердые К. медленно разлагаются при хранении под действием влаги, O_2 воздуха и при нагревании.

К. щелочных металлов разлагаются в водных р-рах при нагр., напр.:

$$6C_2H_5OC(S)SK + 3H_2O \rightarrow 6C_2H_5OH + 2K_2CS_3 + K_2CO_3 + 3CS_2$$

С фосгеном К. щелочных металлов образуют тиоангидриды (ангидросульфиды), с окислителями (KI_3, Cu^{2+} и др.) и сульфонилхлоридами – ксаитоиндисульфиды, с S_xCl_2 – полисульфиды, с хлорангидридами карбоновых к-т при –35 °С в ацетоне – смешанные ангидросульфиды, с низшими алкиламинами в присут. каталитич. кол-в солей Ni^{2+} или Pd^{2+} – диалкилтионокарбаматы:

$$2ROC(S)SNa + COCl_2 \rightarrow [ROC(\bar{S})]_2S + COS + 2NaCl$$

$$2ROC(S)SK + KI_3 \rightarrow [ROC(S)]_2S_2 + 3KI$$

$$2ROC(S)SK + PhSO_2Cl \rightarrow [ROC(S)_2]S_2 + PhSO_2K + KCl$$

$$2ROC(S)SK + S_xCl_2 \rightarrow [ROC(S)]_2S_{x+2} + 2KCl\ (x = 1-4)$$

$$ROC(S)SK + R'C(O)Cl \rightarrow ROC(S)SC(O)R' + KCl$$

$$ROC(S)SNa + C_2H_5NH_2 \xrightarrow{Ni^{2+}} ROC(S)NHC_2H_5 + NaSH$$

К. щелочных металлов получают взаимод. спиртов с CS_2 в присут. щелочей:

$$2ROH + CS_2 + KOH \rightarrow ROC(S)SK + H_2O$$

Практически все спирты, а также крахмал и целлюлоза вступают в эту р-цию. К. на основе третичных спиртов нестабильны в присут. воды, поэтому их получают из алкоголятов в безводных условиях (в среде диглима, толуола, бензола, эфира). Аналогично синтезируют К. диолов и фенолов. Др. способ получения К. щелочных металлов заключается в обработке простых эфиров сероуглеродом и гидроксидом щелочного металла, напр.:

$$(C_2H_5)_2O + 2CS_2 + 2NaOH \rightarrow 2C_2H_5OC(S)SNa + H_2O$$

Ми. К. тяжелых металлов синтезируют обменной р-цией их солей с К. щелочных металлов в водном р-ре, напр.:

$$2C_2H_5OC(S)SNa + ZnCl_2 \rightarrow [C_2H_5OC(S)S]_2Zn + 2NaCl$$

Ксантогеновые к-ты получают подкислением водных р-ров К. щелочных металлов разб. H_2SO_4 или соляной к-той, их эфиры ROC(S)SR′ – алкилированием К. щелочных металлов; ароматические – взаимод. К. с ароматич. диазосоед., напр.:

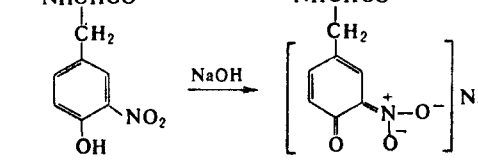
$$C_2H_5OC(S)SNa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OC(S)SCH_3 + NaI$$

$$ROC(S)SK + ArN_2Cl \rightarrow ROC(S)SAr + N_2 + KCl$$

К.– флотореагенты для извлечения сульфидов тяжелых металлов из руд, особенно из медно-молибденовых; ускорители вулканизации, напр. К. цинка (см. «*Бутилксантогенат*»). Ксантогенаты целлюлозы используют при произ-ве вискозного волокна и целлофана. К. также применяют для получения гербицидов, инсектицидов и фунгицидов, в качестве добавок к смазочным маслам (используемым в режимах высоких давлений), ингибиторов в азотных удобрениях. В 1980 произ-во К. для пенной флотации (в осн. для нужд меднорудной пром-сти) составило в США 5900 т, общее произ-во К. в капиталистич. странах (без учета произ-ва вискозного волокна) – 47180 т. См. также *Диэтилксантогендисульфид, Калия этилксантогенат.*

Лит.: Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd E 4, Stuttg., 1983, S. 425–27; Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., v.24, N.Y., 1984, p. 645–61. *А. А. Дудинов*

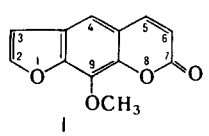
КСАНТОПРОТЕЙНОВАЯ РЕА́КЦИЯ, цветная качеств. р-ция на белки. Для ее осуществления к р-ру белка прибавляют конц. HNO_3 до тех пор, пока не прекратится образование осадка, к-рый при нагр. окрашивается в желтый цвет. Окраска возникает в результате нитрования ароматич. колец аминокислотных остатков белка (тирозина и триптофана). При добавлении к охлажденной жидкости избытка щелочи появляется оранжевое окрашивание, обусловленное образованием солей нитроновых к-т с хиноидной системой сопряженных двойных связей, напр.:



Окрашивание кожи при попадании на нее HNO_3 обусловлено К. р. *В. В. Баев.*

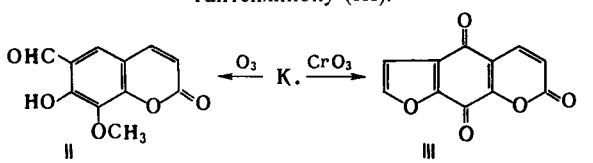
КСАНТОТОКСИ́Н (9-метоксифуро[3,2-*d*]хромен-7-он, 9-метоксипсорален, ф-ла I), мол. м. 216; бесцв. кристаллы с орторомбич. решеткой; т. пл. 148 °С; хорошо раств. в хло-

роформе, ацетоне, горячём этаноле, плохо – в воде. В УФ спектре $\lambda_{макс}$ 219, 249 и 300 нм.



I

К. при сплавлении с KOH превращ. в смесь пирогаллола и 2,3,4-тригидроксибензойной к-ты. Озонирование К. приводит к размыканию фуранового кольца и образованию соед. ф-лы II, окисление при помощи CrO_3 – к бергаптенхинону (III):

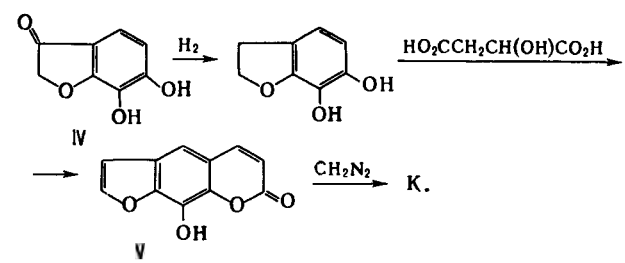


II III

К. нитруется в ледяной CH_3COOH с образованием 4-нитроксантотоксина. Бромирование N-бромсукцинимидом в CCl_4, а также взаимод. с 2 эквивалентами Br_2 приводят к образованию 4-бромксантотоксина; с 10 эквивалентами Br_2 в хлороформе образуется 2,3,4-трибром-2,3-дигидроксантотоксин. При нагр. с тиофенолом в присут. пиперидина К. превращ. в 5-фенилтио-5,6-дигидроксантотоксин, при р-ции с хлорсульфоновой к-той – в 4-хлорсульфонилксантотоксин. Амальгама Na в присут. NaOH восстанавливает К. до 5,6-дигидропроизводного.

К. содержится в семенах и плодах тропических растений Fagara xanthoxyloides lam, Angelica archangelica, в семенах растения Ammi majus L, в корнеплодах растений семейства Pastinaca sativa L.

К. обычно выделяют из растений. Синтезируют его исходя из 6,7-дигидроксикумаранона (IV) или 9-гидроксипсоралена (V):



IV V

Качественно К. определяют по желтому цвету р-ра в конц. H_2SO_4 (при нагр. цвет переходит в коричневый).

К. – компонент фотосенсибилизирующих лек. ср-в, напр. бероксана, аммифурина.

Лит Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, пер. с англ., т. 7, М., 1965, с. 19; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 8, М., 1985, с. 741.

Р. Я. Попова.

КСЕНО́Н (от греч. xénos – чужой; лат. Xenon), Xe, хим. элемент VIII гр. периодич. системы, ат. н. 54, ат. м. 131,29; относится к *благородным газам*. Прир. К., выделенный из воздуха, состоит из изотопов ^{124}Xe (0,096% по объему), ^{126}Xe (0,090%), ^{128}Xe (1,92%), ^{129}Xe (26,44%), ^{130}Xe (4,08%), ^{131}Xe (21,18%), ^{132}Xe (26,89%), ^{134}Xe (10,44%), ^{136}Xe (8,87%). Изотопный состав К., выделенного из урановых минералов, иной, т. к. при делении ^{235}U и ^{238}U образуются радиоактивные изотопы, напр. ^{133}Xe ($T_{1/2}$ 5,27 сут) и ^{135}Xe ($T_{1/2}$ 9,13 ч) – β-излучатели. Они получаются также при ядерных взрывах. Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $3,5 \cdot 10^{-27}$ м^2, для ^{135}Xe – $2,7 \cdot 10^{-22}$ м^2. Конфигурация внешней электронной оболочки $5s^25p^6$; степени окисления +2, +4, +6, +8; энергии ионизации $Xe^0 \rightarrow Xe^+ \rightarrow Xe^{2+}$ соотв. 12,1300 и 21,25 эВ; электроотрицательность по Полингу 2,6; атомный радиус 0,218 нм, ковалентный радиус 0,130 нм.

Содержание К. в атмосфере $0,86 \cdot 10^{-5}$% по объему; запасы оцениваются в $1,6 \cdot 10^{11}$ м^3. Малораспространен в космосе (на $7,7 \cdot 10^8$ атомов He приходится 1 атом К.). Содержится также в газовых включениях урансодержащих минералов (до 20% по массе) и в облученном топливе ядерных реакторов.

Свойства. К. – одноатомный газ без цвета и запаха; т. кип. 165,05 К; плотн. твердого К. 2,700 г/см^3 (133 К), жидкого 2,987 г/см^3 (165 К), газообразного 5,85 кг/м^3 (273 К, 0,1 МПа); $t_{крит}$ 289,74 К, $p_{крит}$ 5,84 МПа, $d_{крит}$ 1,099 г/см^3; тройная точка: т-ра 161,36 К, давление 81,7 кПа, плотн. 3,540 г/см^3; C_p^0 20,79 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 2,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 12,7 кДж/моль; S^0_{298} 169,57 Дж/(моль·К); ур-ния температурной зависимости давления пара: над твердым К. $\lg p(Па) = -799,1/T + 9,8620$, над жидким $\lg p(МПа) = -1040,76/T - 8,25369 \lg T + 0,0085216T + 22,20904$; теплопроводность 0,00540 Вт/(м·К) при 273 К и 0,1 МПа; η $2,1 \cdot 10^{-5}$ Па·с (273 К, 0,1 МПа); диамагнитен, магн. восприимчивость $-4,3 \cdot 10^{-5}$; поляризуемость $4,01 \cdot 10^{-3}$ нм^3; коэф. самодиффузии $4,8 \cdot 10^{-6}$ м^2/с (273 К, 0,1 МПа); коэф. сжимаемости при 273 К: 0,9950 (0,1 МПа), 0,4255 (10 МПа). Твердый К. кристаллизуется в кубич. гранецентрир. решетке, $a = 0,6197$ нм (58 К), $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$. Р-римость в воде при 0,1 МПа (в м^3/кг): $0,242 \cdot 10^{-3}$ (0 °С), $0,097 \cdot 10^{-3}$ (25 °С).

К. образует соед. включения (клатраты) с водой и орг. в-вами: $Xe \cdot 5,75\ H_2O$ (т. разл. 269,8 К при 0,1 МПа; давление диссоциации 0,15 МПа при 273 К); $2Xe \cdot X \cdot 17H_2O$ [X = $CHCl_3$, CCl_4, $(CH_3)_2CO$]; $4Xe \cdot 3X$ (X = C_6H_5OH, $C_6H_5CH_3$); $0,88Xe \cdot 3β\text{-}C_6H_4(OH)_2$ и др. Известны эксимерные соед., напр. XeF*, XeBr*, XeO*, XeOH*, Xe_2^*, образующиеся в р-циях К. с галоген- или кислородсодержащими в-вами при возбуждении атомов К. электронным пучком, в электрич. разряде или УФ излучением. Эксимеры – активная среда в лазерах, генерирующих излучение в УФ области, напр. XeF* (352 нм, 484 нм) и XeBr* (282 нм). Непосредственно К. взаимод. только с фтором, образуя XeF_2, XeF_4, XeF_6 (см. *Ксенона фториды*). Др. хим. соед. К. получают только косвенным путем – из фторидов К.

Триоксид XeO_3 – бесцв. кристаллы при нормальной т-ре; $\Delta H^0_{обр}$ 401,6 кДж/моль; в водных р-рах легко окисляет MnO_2 до MnO_4^-, Np(V) до Np(VII), Pu(VI) до Pu(VII); разлагает мн. орг. в-ва с выделением CO_2. Кристаллич. XeO_3 – ВВ (критич. диаметр 4 мкм), самопроизвольно взрывается уже в кол-вах, превышающих 30 мг. Водные р-ры XeO_3 получают контролируемым гидролизом XeF_6 в воде или жидком HF. При добавлении MF (M = K, Rb, Cs) к таким р-рам выделяются фтороксенаты $M^+XeO_3F^-$ – кристаллы, устойчивые до 130–230 °С. Известны также хлороксенаты и бромоксенаты, напр. соед. $XeO_3 \cdot 2,25MCl$ (M = Rb, Cs) – кристаллы; устойчивы при нормальной т-ре. Устойчивость галогеноксенатов уменьшается с увеличением ат. м. галогена. Из водных р-ров XeO_3 при добавлении гидроксидов металлов кристаллизуются устойчивые до ~180 °С, склонные к детонации ксенаты (ксенонаты) $MHXeO_4$ (M = Na, K, Rb, Cs). При гидролизе XeF_6 в р-рах сильных осований, диспропорционировании XeO_3 и при озонировании р-ров XeO_3 образуются перксенаты (перксенонаты), напр. Na_4XeO_6, $(NH_4)_4XeO_6$ сильные окислители.

Помимо XeO_3 известен тетроксид XeO_4 с т. пл. –35,8 °С; заметно разлагается при нормальной т-ре; для газа $\Delta H^0_{обр}$ 642,0 кДж/моль; образуется при взаимод. перксенатов с H_2SO_4 или безводным HF.

Получены также $FXeOClO_3$, $Xe(OClO_3)_2$, $FXeSO_3F$, $FXeOPOF_2$, $Xe(OTeF_5)_2$, $FXeN(SO_2F)_2$ и др. При 4 К идентифицированы $XeCl_2$, XeClF, $XeCl_4$ и $XeBr_2$. Известны XeO_nF_m (n = 1,2,3, m = 2,4).

Получение. Получают К. как побочный продукт при *воздуха разделении*. Его выделяют из криптон-ксенонового концентрата (см. *Криптон*). Выпускают К. чистый (99,4% по объему) и высокой чистоты (99,9%).

Определение. Качественно К. обнаруживают эмиссионной спектроскопией (характеристич. линии 467,13 нм и 462,43 нм). Количественно его определяют масс-спектро-

метрически, хроматографически, а также методами абсорбц. анализа.

Применение. Используют К. для наполнения ламп накаливания, мощных газоразрядных и импульсных источников света. Радиоактивные изотопы применяют в качестве источников излучения в радиографии и для диагностики в медицине, для обнаружения течи в вакуумных установках.

Хранят и транспортируют К. под давлением 5 ± 0,5 МПа при 20 °С в герметичных стальных баллонах оранжевого цвета с черной надписью «ксенон».

К. открыли в 1898 У. Рамзай и М. Траверс. Первое хим. соед. $XePtF_6$ получил в 1962 Н. Бартлетт.

Лит. см. при ст. *Благородные газы.* *В. А. Легасов, В. Б. Соколов.*

КСЕНО́НА ФТОРИ́ДЫ XeF_n (n = 2,4,6), бесцв. кристаллы с резким специфич. запахом (см. табл.). К. ф.– сильные окислители. Окислит. способность уменьшается в ряду: $XeF_6 > XeF_4 > XeF_2$, донорная способность (К. ф.– доноры F^- в р-циях комплексообразования) – в ряду: $XeF_6 > XeF_2 \gg XeF_4$.

Получают К. ф. нагреванием смеси Xe с F_2 при 300–500 °С, 0,5–15 МПа и соотношении Xe: F_2 = 1,3 – 2,0 (для XeF_2) или 1:10 (для XeF_6). Известны также синтез в тлеющем разряде, термокаталитический и синтез в режиме горения Xe во фторе, фотохим. и др. методы.

СВОЙСТВА ФТОРИДОВ КСЕНОНА

Параметр	XeF_2	XeF_4	XeF_6	$XeOF_4$
Сингония	Тетрагональная	Моноклинная	Моноклинная	–
Параметры элементарной ячейки:				
a, нм	0,4315	0,505	0,933	–
b, нм	–	0,592	1,096	–
c, нм	0,699	0,577	0,895	–
угол, град	–	99,6	91,9	–
Число формульных единиц в ячейке	2	–	2	–
Пространств. группа	$I4/mmm$	–	$P2_1/m$	–
Т. пл., °С	129,03	117,10	49,48 *	–46
Плотн., г/см³	4,32 (25 °С)	4,0	3,41 **	3,11 (25 °С)
C_p^0 (газ), Дж/(моль·К)	54,108	89,956	131,168	104,06
$\Delta H^0_{обр}$ (газ), кДж/моль	–107,5	–206,19	–277,2	–11,46
$\Delta H^0_{пл}$, кДж/моль	16,8	16,3	5,74	–
$\Delta H^0_{возг}$, кДж/моль	55,71	60,92	60,8	–
S^0_{298} (газ), Дж/(моль·К)	259,403	323,981	387,242	341,40
$t_{крит}$, К	631	612	–	–
$p_{крит}$, МПа	9,3	7,0	–	–
$d_{крит}$, г/см³	1,140	1,100	–	–

* Т. кип. 75,65 °С. ** Плотн. жидкого 3,23 г/см³ (50,4 °С).

Молекула дифторида XeF_2 линейная, длина связи Xe—F 0,2 нм. Ур-ние температурной зависимости давления пара над твердым в-вом $\lg p(\text{Па}) = -3057,67/T - 1,2352 \lg T + 16,0946$ (273 – 390 К). Раств. в CH_3CN (0,169 г/см³ при 0 °С), SO_2, BrF_3, BrF_5, HF (1,1 г/см³ при 0 °С), IF_5, 3HF·NOF (2,75 г/см³ при 17 °С), пиридине, ДМСО, воде (0,025 г/см³ при 0 °С и 0,042 г/см³ при 25 °С). Водой гидролизуется. Водные р-ры XeF_2 окисляют BrO_3^- до BrO_4^-, Cr(III) до Cr(VI), Cl^- до Cl_2, Np(V) до Np(VII) и др. При умеренных т-рах взаимод. с мн. простыми в-вами, их оксидами, фторидами и др. солями с образованием высших фторидов. Прн взаимод. с $HClO_4$, CF_3COOH и нек-рыми др. к-тами дает соли Xe^{2+}, с первичными алифатич. спиртами (C_{1-4})-альдегиды, с бензолами фторбензолы; вызывает полимеризацию пиридина. Дифторид – основание Льюиса; из него получены соед. ионного типа, напр. $XeF^+SbF_6^-$, $(XeF^+)_2SnF_6^{2-}$, и молекулярные, напр. $XeF_2 \cdot XeF_4$, $XeF_2 \cdot IF_5$, $XeF_2 \cdot UF_6$ и др. Р-цией XeF_2 с $HN(SO_2)_2$ синтезированы $FXeN(SO_2F)_2$ и $Xe[N(SO_2F)_2]_2$.

Применяют XeF_2 как фторирующий агент в неорг. и орг. синтезах, при вскрытии минер. сырья, для получения соед. Xe(II). Хранят XeF_2 в герметичных контейнерах из фторопластов и разл. металлов.

Гексафторид XeF_6 в газообразном виде представляет собой равновесную смесь трех электронных изомеров разл. геом. конфигурации; длина связи Xe – F 0,175–0,188 нм. Кристаллич. гексафторид существует в четырех модификациях: при 18,65 - 49,48 °С устойчива моноклинная форма, от –19,35 до 18,05 °С – ромбич. (a = 1,701 нм, b = 1,204 нм, c = 0,857 нм, z = 16, пространств. группа $Pnma$), ниже –19,35 °С – моноклинная (a = 1,680 нм, b = 2,393 нм, c = 1,695 нм, β = 90,7°, z = 64, пространств. группа $P2_1/b$), от –180,0 до 49,48 °С существует также кубич. модификация (a = 2,506 нм, z = 144, пространств. группа $Fm3c$). Ур-ния температурной зависимости давления пара: над твердым в-вом $\lg p(\text{Па}) = -3313,5/T + 14,7172$ (254–292 К), $\lg p(\text{Па}) = -3093,9/T + 13,9646$ (292–322 К); над жидким $\lg p(\text{Па}) = -6170/T - 23,678 \lg T + 82,890$ (323 - 349 К). Р-римость (в г/см³): в безводном HF – 1,47 (20 °С), BrF_5 – 2,70 (22 °С).

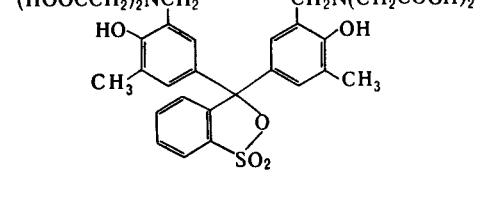
Гексафторид проявляет амфотерные св-ва; как к-та образует соед. состава $M_2[XeF_8]$ (M = Cs, Rb, K, Na, NF_4, NO) и $M[XeF_7]$ (M = Cs, Rb, NF_4, NO_2), как основание – соли, напр. $XeF_5^+AuF_6^-$, $Xe_2F_{11}^+SbF_6^-$, $(XeF_5^+)_2NiF_6^{2-}$. Взаимод. с мн. простыми в-вами и хим. соед. с образованием высших фторидов. Контролируемым гидролизом XeF_6 получают оксофториды Xe и XeO_3, при гидролизе в щелочной среде – ксенаты и перксенаты (см. *Ксенон*). Взаимод. XeF_6 с орг. в-вами, как правило, сопровождается взрывом. Применяют XeF_6 в неорг. синтезе, для получения соед. Xe.

В сухой атмосфере XeF_6 взрывобезопасен, во влажном воздухе гидролизуется с образованием XeO_3 (взрывчат). Жидкий XeF_6 обладает высокой коррозионной активностью. Хранят его в герметичных емкостях из никеля или монель-металла.

В результате гидролиза XeF_6 и XeF_4 образуются оксофториды – $XeOF_4$, XeO_2F_2, $XeOF_2$, XeO_3F_2, XeO_2F_4. Эти соед., кроме $XeOF_4$, малоустойчивы. Оксотетрафторид $XeOF_4$ – бесцв. жидкость; раств. в безводном HF; гидролизуется с образованием XeO_2F_2 и XeO_3; проявляет амфотерные св-ва, образуя, напр., $Cs^+XeOF_5^-$, $XeOF_3^+AsF_6^-$, $XeOF_4 \cdot XeOF_3^+SbF_6^-$, $2XeOF_4 \cdot VF_5$ и др. К. ф. раздражают и обжигают кожу и слизистые оболочки; ПДК 0,05 мг/м³.

Лит. см. при ст. *Благородные газы.* *В. А. Легасов, В. Б. Соколов.*

КСИЛЕНО́ЛОВЫЙ ОРА́НЖЕВЫЙ, красно-коричневые кристаллы; т.пл 222 °С; раств. в воде, не раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне. Получают аминометилирова-



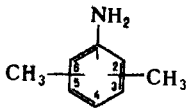
нием крезолового красного действием CH_2O и иминодиуксусной к-ты в CH_3COOH. Металлохромный индикатор для прямого комплексонометрич. определения Zn, Sc, Tl(III), лантаноидов, Y, Co, Cu при pH 4–6, Bi, V(V) при pH 1–3 (переход окраски от красной к желтой); Ca, Mn(II), Mg при pH 10,5 (от фиолетовой или красной к серой) и др.; для косвенного определения Zr(IV), Ti(IV), Sn(IV), Cr(III), Ga(III) и др. обратным титрованием р-рами Th, Bi, Tl, Zn; реагент для спектрофотометрич. определения ряда металлов, в т. ч. Nb(V) при pH 3, Zr(IV) при pH 1,6–3,3 и Ga(III) при pH 1–2 ($\lambda_{макс}$ комплекса соотв. 536, 590 и 546; ε комплекса · 10^{-4} соотв. 2, 4,1 и 3,3), а также косвенного определения F^-; в присут. бромида цетилтриметиламмония возможно определение Ca и Mg; кислотноосновной индикатор (при pH

5,4–7,4 переход окраски от желтой к красно-фиолетовой). Используют также в виде тетранатриевой соли.

Лит.: Шарло Г., Методы аналитической химии, пер. с франц., М.–Л., 1966.

Т. В. Чернышова.

КСИЛИДИ́НЫ (диметиланилины), мол. м. 121,18; бесцв. кристаллы или жидкости (см. табл.) с запахом аиилина, быстро темнеющие на воздухе. Хорошо раств. в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле, ограниченно – в воде. К.– типичные ароматич. моноамины, подобные *анилину*. Обладают основными св-вами; легко образуют с минер. к-тами соли, с карбоновыми к-тами, их ангидридами и хлорангидридами – замещенные амиды соответствующих к-т; с HNO_2 – соли диазония.



СВОЙСТВА КСИЛИДИНОВ

Изомер	Т. пл., °С	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
2,3-К. (*о*-К.)	−15	221 222	0,9931	1,5684
2,4-К. (несимметричный *м*-К.)	16	214	0,9740	1,5569
2,5-К. (*п*-К.)	15,5	213,5	0,9790 (21 °С)	1,5591
2,6-К. (*м*-К.)	11 12	216–217	0,9796	1,5612
3,4-К. (несимметричный *о*-К.)	51	226	1,0769 (17,5 °С)	1,5612
3,5-К. (симметричный *м*-К.)	9,8	220–221	0,9720	1,5581

В пром-сти К. получают восстановлением смеси нитроксилолов – продукта нитрования ксилолов, содержащего 5 изомеров. Восстановление осуществляют: 1) чугунной стружкой при т-ре кипения смеси нитроксилолов; 2) водородом в паровой фазе в присут. медно-никелевого катализатора на носителе при 200 °С и 0,8–1,0 МПа (выход 95,8%). Образуется смесь изомерных ксилидинов (т. наз. техн. ксилидин), содержащая 40–60% 2,4-К. и 10–20% 2,5-К. Ее разделяют фракционной кристаллизацией солей. Напр., 2,4-К. извлекают обработкой 80%-ной уксусной к-той с послед. отфильтровыванием ацетата и омылением его 20%-ным водным р-ром NaOH. После отделения 2,4-изомера выделяют 2,5-К. в виде гидрохлорида.

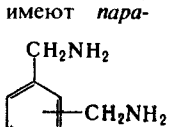
Наиб. практич. ценность имеют 2,4- и 2,5-К., применяемые в произ-ве азокрасителей и пигментов. 2,6-К. используют в синтезе пестицидов, 3,4-К. – лек. в-в. Техн. К. – высокооктановая добавка к авиац. бензинам, ускоритель вулканизации, антиоксидант (напр., для древесины), вспениватель при флотации руд.

Для 2,4-К. и 3,4-К. т. всп. 93 °С и 97 °С соотв.

Лит.: Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А., Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л., 1980, с. 99 102; Мельников Н. Н., Новожилова К. В., Пылова Т. Н., Химические средства защиты растений. Справочник, М., 1980, с. 255 56.

Г. И. Пуца.

КСИЛИЛЕНДИАМИНЫ [α,α′-диаминоксилолы, *бис*-(аминометил)бензолы], мол. м. 136,20. Практич. значение имеют *пара*- и *мета*-изомеры (*п*-К. и *м*-К. соотв.). *м*-К. – бесцв. жидкость; т. заст. 14 °С, т. кип. 245–248 °С, 105 °С/2мм рт. ст.; d_4^{20} 1,055; n_D^{20} 1,5720. *п*-К. – бесцв. кристаллы; т. пл. 35 °С, т. кип. 235 °С/10 мм рт. ст. К. хорошо раств. в этаноле, эфире, диоксане, хлороформе, раств. в воде. Сильные основания (для *м*- и *п*-К. pK_{a_1} 9,64 и 9,91, pK_{a_2} 8,49 и 8,75 соотв.); с минер. и карбоновыми к-тами образуют соли, поглощают CO_2 из воздуха с образованием карбонатов. Вступают почти во все р-ции, характерные для *аминов*. Поликонденсацией К. с дикарбоновыми к-тами и их производными получают волокнообразующие полиамиды. При фосгенировании К. превращ. в ксилилендиизоцианаты, используемые в произ-ве нежелтеющих полиуретанов.

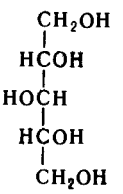


В пром-сти К. получают: 1) взаимод. с NH_3 терефталевой или изофталевой к-ты либо их смеси с послед. гидрированием образующихся динитрилов; 2) окислит. аммонолизом *м*-ксилола или смеси *м*- и *п*-ксилолов (кат.– $NH_4VO_3 + As_2O_3$) при 380 °С с послед. гидрированием динитрилов. Препаративно К. синтезируют по р-ции Габриеля из ксилилендибромидов. Колнчественно определяют титрованием водных или метанольных р-ров К. стандартным р-ром соляиой к-ты. Примеияют К. в произ-ве термостойкнх полимеров, красителей, лек. в-в и др., как отвердители эпоксидных смол и иигибиторы коррозин.

Лит.: Мономеры для поликонденсации, пер. с англ., М., 1976.

Н. Н. Артамонова.

КСИЛИ́Т, мол. м. 152,15; бесцв. гигроскопич. кристаллы; известны метастабильная моноклинная модификация, т. пл. 61–61,5 °С, и стабильиая ромбическая – т. пл. 93–94,5 °С; т. кип. 215 217 °С. К. оптически неактивен; раств. в воде, метиловом и этиловом спиртах, гликолях, пиридине, уксусной к-те; не раств. а эфирах, диоксане, углеводородах, алкилгалогенидах, бутиловом и пропиловом спиртах.



По хим. св-вам К. – типичный представитель многоатомных *спиртов*.

В пром-сти К. получают восстановлением ксилозы, используя в качестве сырья пентозаисодержащие отходы с. х-ва (кукурузная кочерыжка, хлопковая шелуха, подсолнечная лузга и др.) и древесину лиственных пород.

Для определения К. обычно используют хроматографию, а также методы, основанные на его способиости образовывать медные и ванадиево-хинолиновые комплексы.

К. и его 1,4-ангидрид (ксилитан) – пластификаторы и стабилизаторы влажности в произ-ве целлофана, в бум. и парфюм. пром-сти. К. – компонент при получении ксифталевых алкидных смол, ПАВ, неионогенных детергентов, лаков, клеев и др.

К. обладает сладким вкусом (в два раза слаще сахарозы), желчегонным и послабляющим действием; организмом человека не усваивается. Применяется вместо сахара в произве кондитерских изделий для больных диабетом и ожирением.

Лит. Аникеева А. Н., Зарубинский Г. М., Данилов С. Н., «Успехи химии», 1976, т. 45, № 1, с. 106 37.

Н. Э. Нифантьев.

КСИЛО́ЛЫ (диметилбензолы) $(CH_3)_2C_6H_4$, мол. м. 106,16; бесцв. жидкости (табл. 1) с запахом бензола. Смешиваются с этанолом, диэтиловым эфиром, ацетоном, хлороформом, бензолом; р-римость в воде менее 0,015%.

Табл. 1. – **СВОЙСТВА КСИЛОЛОВ**

Показатель	*о*-К.	*м*-К.	*п*-К.
Т. пл., °С	−25,182	−47,872	13,263
Т. кип., °С	144,411	139,103	138,351
d_4^{20}	0,8802	0,8642	0,8611
n_D^{20}	1,50545	1,49722	1,49582
η при 20 °С, мПа·с	0,809	0,617	0,644
γ при 20 °С, Н/м	0,03003	0,02863	0,02831
$t_{крит}$, °С	359	346	345
$p_{крит}$, мПа	3,6	3,5	3,4
$d_{крит}$, г/см³	0,28	0,27	0,29
C_p^0, Дж/(моль·°К)	187,945	183,256	183,968
$\Delta H^0_{исп}$, кДж/моль	43,46	42,68	42,40
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	−24,455	−25,435	−24,443
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	246,614	252,388	247,524

К. – типичные ароматич. *углеводороды*; легко алкилируются, хлорируются, сульфируются, нитруются; легкость замещения уменьшается в ряду: *м*-К. > *о*-К. > *п*-К. Из К. производят ряд важных пром. продуктов. Так, частичным окислением К. (HNO_3, Cr_2O_3 или $KMnO_4$) синтезируют толуиловые к-ты, превращающиеся при окислит. декарбоксилировании в крезолы, окислением *о*-К. в паровой фазе при 450–600 °С (кат.– V_2O_5 на SiO_2) – фталевый ангидрид. Глубоким окислением *о*-, *м*- или *п*-К. действием HNO_3 или O_2 воздуха в жидкой фазе при 100–300 °С и 4 МПа

(кат.–бромиды Mn или Co) получают соотв. фталевую, изофталевую и терефталевую к-ты. Нитрованием смеси К. получают смесь изомерных диметилнитробензолов, восстановлением к-рой синтезируют ксилидиины. Пиролизом *п*-К. при 800–1000 °С получают поли-*п*-ксилилен. К. конденсируются с CH_2O, образуя полимеры с мол. м. < 1000. Парофазным окислит. аммоиолизом К. в присут. катализатора при 370–510 °С и 0,035–0,21 МПа получают фталодиинитрилы.

В пром-сти смеси изомерных К., т. наз. техн. ксилол, получают разл. способами (табл. 2).

Табл. 2. СОСТАВ ТЕХНИЧЕСКОГО КСИЛОЛА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ, % по массе

Соединение	Каталятич. риформинг бензина	Пиролиз бензина, подвергнутого гидроочистке	Диспропорционирование толуола, трансалкилирование толуола и ароматич углеводородов C_9
Этилбензол	15–20	40–45	1–2
о-К.	19–23	13–16	23–25
м-К.	35–45	25–30	45–50
п-К.	18–20	12–18	22–25

о-К. чистоты выше 99% выделяют четкой ректификацией, *м*-К. чистоты выше 98% – экстракцией смесью HF и BF_3, образующей с ним комплексы, а также сульфированием H_2SO_4 с послед. гидролизом полученной сульфокислоты; *п*-К. чистоты выше 99% выделяют адсорбцией на катионзамещенных цеолитах и низкотемпературной кристаллизацией (адсорбц. способы имеют лучшие техинко-экономич. показатели). *п*-К. можно получать также селективным алкилированием толуола метанолом в присут. сверхвысококремнеземных цеолитов.

К.– р-рители лаков, красок, мастик, высокооктановая добавка к моторным топливам.

Для К. КПВ 3,0–7,6%, т. всп. 29 °С; для *о*-, *м*- и *п*-К. т. самовоспл. 499, 563 и 564 °С соответственно. К. обладают наркотич. действием, аналогичным действию бензола и голуола; ПДК 50 мг/м^3.

Лит.: Сулимов А. Д., Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья, М., 1975; Kirk - Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 24, N.Y., 1984, p. 709–44.

В. Я. Данюшевский.

КУБОВЫЕ КРАСИТЕЛИ, нерастворимые в воде красители, содержащие в молекуле карбонильные группы, соединенные между собой системой сопряженных связей. В щелочной среде под действием восстановителей (обычно $Na_2S_2O_4$) при 50–80 °С карбонильные группы легко переходят в енольные с образованием водорастворимых солей $\rangle C{=}ONa$. Енольные формы красителей являются лейкосоединениями. Они обладают сродством к целлюлозиым волокнам, хорошо сорбируются ими. К. к. образуют яркие окраски широкой гаммы цветов и оттенков, отличающиеся высокой устойчивостью к физ.-хим. воздействиям. Прир. К. к. (индиго и 6,6'-дибромиидиго) были известны в древности; индиго восстанавливали в чанах – «кубах», отсюда и назв. красителей.

По хим. классификации, К. к. - гл. обр. полициклич. и антрахиноновые красители; в особую группу выделены индигоидные и тиоиндигоидные К. к.

Применяют К. к. преим. для окрашивания хлопка, льна, вискозных волокон и их смесей с полиэфирными, а также меха в серый и коричневый цвета (см. *Крашение меха*).

Производят К. к. в виде порошков, содержащих 50–70% облагораживающих наполнителей - смачивателей и гл. обр. диспергаторов, а также в виде паст для крашения и печати с содержанием 10–20% красителя. Порошки для крашения предназначены для щелочно-восстановит. и лейкокислотного способов крашения, тонкодисперсные порошки (порошки Д) и пасты Д – для суспензионного способа, пасты для печати (П) – для печатания тканей. Пасты текучи, легко дозируются, морозоустойчивы, содержат антифриз, диспергатор, электролиты, а паста П также катализатор восстановления (напр., 2,6- или 2,7-дигидроксиантрахинон, их смесь или аценафтенхиион).

Крашение включает след. стадии: 1) восстановление К. к. в лейкосоединение; 2) сорбция его пов-стью окрашиваемого волокнистого материала и диффузия в толщу волокна; 3) окисление лейкосоединения в волокие до исходной нерастворимой хиионной формы краснтеля; 4) мыльная обработка окрашенного материала.

При щелочно-восстановит. способе крашения К. к. подразделяют на четыре группы: окрашивающие при 20–25 °С в присут. небольших кол-в NaOH и высокой концентрации электролита (лейкосоедииеиия этих красителей обладают низким сродством к волокну); окрашивающие при 40–50 °С в присут. меньшего кол-ва электролита и неск. повыш. коицентрации NaOH; окрашивающие при 60 °С при повыш. содержании NaOH в отсутствие электролита; с высокой т-рой крашеиия в присут. высокой концентрации NaOH. При крашении по щелочно-восстановит. способу готовят маточный (концеитрированный) р-р лейкоформы красителя. Для этого краситель смешивают с водой в однородную массу и затем восстанавливают в течение 15–20 мин при 50–80 °С в р-ре, содержащем $^2/_3$ общего кол-ва NaOH и $Na_2S_2O_4$, необходимого для крашения. Маточный р-р разбавляют р-ром, содержащим $^1/_3$ общего кол-ва NaOH и $Na_2S_2O_4$, до получения нужного объема красильиого р-ра (чаще всего из расчета 10 мл р-ра иа 1 г волокна). В этом р-ре окрашивают материал в течение 50–60 мин при оптимальной (25–60 °С) т-ре. Окисление лейкосоединеиия проводят проточной холодиой водой (содержит растворенный O_2), р-ром H_2O_2, $Na_2Cr_2O_7$ или др. окислителями, после чего материал подвергают обработке р-ром мыла (5 г/л) или др. ПАВ. Иногда крашеиие проводят при более высоких т-рах (90–115 °С) в течение 35–40 мнн; в этом случае в красильный р-р для производных индантрона вводят (2 г/л) глюкозу или $NaNO_2$ с триэтаноламином.

По суспензионному способу крашения иа материал наносят высокодисперсную суспензию красителя, к-рый восстанавливают в лейкоформу непосредственно на волокне. Достоинство способа – получение окрасок высокого качества любой интенсивности ие только при периодич. процессе, ио и при непрерывном, когда восстановление и фиксация красителей происходят за короткое время.

Из существующих вариантов суспеизиоиного способа крашения наиб. широко распространен непрерывный плюсовочно-запарной: ткаиь пропитывают (плюсуют) высокодисперсной суспензией красителя при 40–45 °С, отжимают до 60–70% привеса, сушат, затем пропитывают р-ром, содержащим NaOH, $Na_2S_2O_4$ и NaCl, при 20–25 °С и обрабатывают насыщ. паром (запаривают) при 102–103 °С в течение 30–60 с. При этом краситель переходит в лейкоформу, к-рая диффундирует внутрь волокна. Следующие затем окисление и мыльную обработку проводят так же, как и при крашении по щелочно-восстановит. способу.

По лейкокислотному варианту суспензионного способа крашения материал пропитывают суспензией лейкокислоты, или кубовой к-ты (см. ниже), после чего обрабатывают щелочным р-ром с добавкой небольшого кол-ва $Na_2S_2O_4$. При этом лейкокислота на волокнистом материале переходит в растворимую Na-соль лейкосоединения, к-рая и диффундирует внутрь волокна. Окончат. фиксацию красителя (окисление и мыльную обработку) осуществляют обычными описанными выше способами. Кубовую к-ту получают нейтрализацией щелочно-гидросульфитного р-ра лейкоформы красителя уксусной или муравьиной к-той до pH 5,5–6,0 в присут. в-в, препятствующих осаждению ее, напр. диспергатора НФ. Поскольку приготовление лейкокислоты – сложная и трудоемкая операция, этот вариант крашения все больше вытесняется плюсовочно-запарным.

Материалы из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон окрашивают в виде тканей, реже – в виде пряжи смесью К. к. и дисперсных красителей (иногда для получения

слабых окрасок применяют только кубовые красители) по высокотемпературному (100–115 °С) и термозольному способам. Широкое распространение получил последний способ: ткань пропитывают (плюсуют) тонкодисперсной суспензией смеси дисперсных и К. к. при 25–30 °С, сушат при 125 °С и подвергают термообработке (термозолируют) при 200–210 °С в течение 60–120 мин для окрашивания полиэфирного волокна. Затем для окрашивания целлюлозного волокна ткаиь пропитывают р-ром, содержащим NaOH (7–10 г/л), $Na_2S_2O_4$ (2–35 г/л) и NaCl (13 г/л), после чего запаривают при 102–105 °С в течение 70 с и промывают так же, как и при использовании только К. к. Применяемые для этого способа крашения К. к. не должны окрашивать полиэфирное волокно, а дисперсные красители должны быть устойчивы в щелочной среде и не сублимироваться при высоких т-рах.

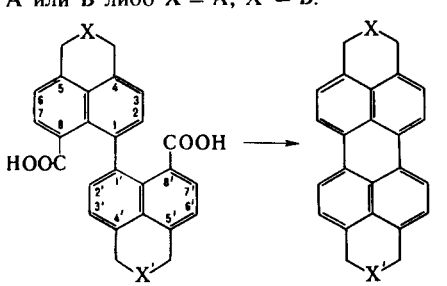
К. к. широко применяют для печатания тканей. По ронгалитно-поташному способу на ткань наносят печатную краску след. состава (г/кг): краситель, ронгалит ($NaHSO_2 \cdot CH_2O \cdot 2H_2O$) – 60–160, K_2CO_3 – 150, глицерин – 50–80, крахмальный и крахмально-трагантный загуститель – 500–700. Затем ткань сушат и запаривают при 102–105 °С в течение 8–12 мин (при этом происходят восстановление красителя с образованием К-солей лейкосоединения и диффузия его в волокно), окисляют и подвергают мыльной обработке как обычно.

По более прогрессивному и производительному двухстадийному способу получают более интенсивные и яркие окраски; при этом для большинства красителей коэф. использования выше на 15–20%, чем по ронгалитно-поташному. На первой стадии на ткань наносят краску, содержащую краситель и загуститель (альгинат Na), сушат и наносят проявительный состав, содержащий 80–100 г/л NaOH (32,5%-ный р-р), 60–90 г/л $Na_2S_2O_4$, запаривают в течение 25–45 с при 110–120 °С, окисляют и подвергают обработке мыльным р-ром как обычно.

К. к. производят под след. торговыми назв.: кубовые (СССР), индантрены (ФРГ), понсолы (США), цибаноны (Швейцария), каледоны и дюрандоны (Великобритания), романтрены и солидоны (Италия), микетрены и никонтрены (Япония), хелантрены (ПНР), остантрены (ЧССР) и др.

Лит. Гордеева Н. В., Романова М. Г., Ратновская Е. Д., Кубовые красители в текстильной промышленности, М., 1979. *М. Г. Романова.*

КУБОГЕ́НЫ, водорастворимые красители, предназначенные для крашения волокон целлюлозной природы. Представляют собой производные 1,1′-бинафтил-4,4′,5,5′,8,8′-гексакарбоновой кислоты (БГКК) общей ф-лы I, где X = X′ = А или Б либо X = А, X′ = Б.



Разработаны в СССР. Получают взаимод. БГКК с первичными аминами и (или) замещенными *о*-фенилендиаминами в разл. орг. р-рителях либо в воде. Выпускают в виде непылящих гранулир. порошков или жидких форм (конц. до 40%).

Под действием восстановителей (напр., $Na_2S_2O_4$, ронгалит) в щелочной среде при 95–100 °С К. превращ. в окрашенные соед.–производные 3,4,9,10-перилентетракарбоновой к-ты (ПТКК) общей ф-лы II. Механизм р-ции радикальный; включает стадии образования анион-радикала К. и циклизации его с послед. декарбоксилированием. В циклизацию К. вступают в виде моносолей (дисоли не образуют соед. II). При использовании в качестве восстановителей производных сульфоксиловой к-ты H_2SO_2 превращение I в II может протекать по цепному радикальному механизму.

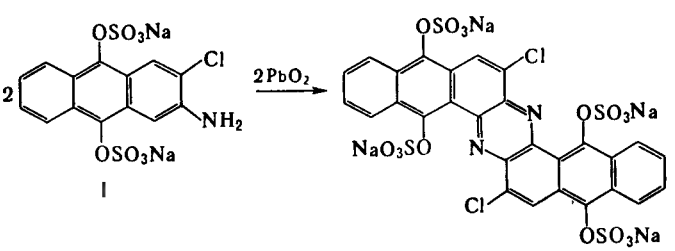
Благодаря мягким условиям р-ции, не требующим спец. оборудования, а также выходу, близкому к количественному, превращ. I → II проводят непосредственно на волокне при крашении и печати. Образующиеся окраски алых и красных (ф-ла II; X = X′ = А), фиолетовых (X = А, X′ = Б) и синих (X = X′ = Б) цветов разл. оттенков отличаются яркостью, чистотой тона и высокой устойчивостью к свету, мокрым обработкам, хим. чистке и др. воздействиям. По своим колористич. св-вам К. соответствуют лучшим кубовым красителям, но по сравнению с последними обладают рядом преимуществ: при получении окрасок одинаковой интенсивности расход щелочных агентов и восстановителей меньше в 1,5–5 раз, из-за высокой р-римости К. в воде (до 250 г/л) значительно упрощаются подготовительные операции (приготовление р-ров красителей и печатных красок), обеспечивается ровнота окрасок, а также исключается при получении выпускных форм К. трудоемкая и энергоемкая стадия диспергирования, что приводит к экономии красителя, диспергаторов и смачивателей.

К. можно использовать совместно с кубовыми, активными и др. красителями.

Лит.: Докунихин Н. С. [и др.], «Хим. пром-сть», 1981, № 10, с. 592–95; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984. *Хан Ир Гвон.*

КУБОЗО́ЛИ, принятое в СССР название Na-солей кислых сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей общей ф-лы $R(OSO_3Na)_x$, где R – орг. остаток, $x = 2–4$. Хорошо раств. в воде. Под действием к-т и окислителей переходят в нерастворимую форму (исходные кубовые красители). Обладают существенно меньшим сродством к целлюлозным и белковым волокнам, чем лейкосоединения исходных кубовых красителей. Вследствие этого К. по сравнению с кубовыми красителями более удобны в применении, обеспечивают получение более равномерных окрасок слабых (пастельных тонов) и средних интенсивностей, что позволяет использовать их для крашения труднокрашиваемых тканей (плащевых и сорочечных).

Получают К. восстановлением кубовых красителей порошком Fe в среде пиридина в присут. олеума или хлорсульфоновой к-ты при 40–80 °С. Образовавшуюся Fe-соль сульфата лейкосоединения обрабатывают содой и получают К. Существуют и др. способы синтеза К. Напр., кубозоль голубой К синтезируют окислением динатриевой соли дисернокислого эфира 2-амино-3-хлорантрагидрохинона (ф-ла I) в щелочной среде:



Поскольку К. легко разлагаются под действием O_2 воздуха, света и кислых паров, их стабилизируют щелочами,

мочевиной, диметилсульфанилатом Na или глауберовой солью. Выпускают в виде стабилизир. порошков со сроком хранения 1–2 года. При работе с ними нельзя допускать попадания прямых солнечных лучей, т. к. это может привести к преждевременному их разложению и в конечном счете к получению неравномерных окрасок и потере интенсивности.

Применяют К. преим. для крашения целлюлозных волокон и печатания тканей из них, реже для крашения тканей из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон; К. использовали иногда для крашения натурального шелка, шерстяного и полиамидного волокон.

Осн. стадии крашения: обработка материала нейтральным или слабощелочным р-ром К. (сорбция К. волокном); кислотный гидролиз его до лейкосоединения; окисление лейкосоединения в кубовый краситель; промывка, нейтрализация, обработка р-ром ПАВ (мыловка). Гидролиз и окисление обычно объединяют в одну стадию – проявление. В зависимости от метода проявления окраски и используемого окислителя различают нитритный, бихроматный, железно-купоросный и запарной (проявление насыщ. паром) способы крашения. Наиб. распространение получил нитритный способ, к-рый сравнительно прост и обеспечивает получение воспроизводимых и устойчивых окрасок. При крашении по непрерывному нитритному способу ткань пропитывают при 60–85 °С р-ром, содержащим К., $NaNO_2$ (5–10 г/л), смачиватель (0,25–2,0 г/л), Na_2CO_3 (0,5 1,0 г/л). Иногда добавляют загуститель (10–25 г/л), напр. 8%-ный р-р карбоксиметилцеллюлозы или альгината Na. Затем ткань отжимают до 65 85%-ного привеса, обрабатывают 2–3%-ной H_2SO_4 при 50–70 °С в течение 2 3 с. По периодич. способу крашение проводят при 50–75 °С в течение 25–30 мин в р-ре, содержащем К., $NaNO_2$ (2,0–2,5 г/л) и NaCl (10–15 г/л), после чего материал обрабатывают 2–3%-ной H_2SO_4 при 20–25 °С (при использовании трудноокисляемых К. при 65 75 °С) в течение 15–20 мин.

Ткани из смеси целлюлозного и полиэфирного волокон окрашивают по непрерывному термозольному способу без проявления или с проявлением. В первом случае ткань плюсуют (пропитывают и отжимают) при 30 °С в водном р-ре, содержащем К., Na_2CO_3 (1–2 г/л), $(NH_4)_2SO_4$ (3–4г/л), $NaClO_4$ (1–2 г/л) и 8%-ный альгинат Na (50–75 г/л), сушат при 20–30 °С и термозолируют – подвергают термообработке горячим воздухом (210–220 °С) в течение 60 с. По второму способу ткань плюсуют при 30 °С в р-ре, содержащем К., Na_2CO_3 (1 г/л), смачиватель (0,5–1 г/л) и $NaNO_2$ (10 г/л). Затем проявляют в р-ре 2–3%-ной H_2SO_4 при 70 °С, выдерживают на воздухе нек-рое время, промывают, нейтрализуют и обрабатывают р-ром ПАВ (мылуют).

За рубежом К. выпускают под торговыми назв.: антразоли (ФРГ), цибантины и сандазоли (Швейцария), солиндолы (Италия), соледоны (Великобритания), хелазоли (ПНР).

Лит.: Венкатараман К., Химия синтетических красителей, пер. с англ., т. 2, Л., 1957, с. 859 64; Гордеева Н. В., Романова М. Г., Ратиовская Е. Д., Кубовые красители в текстильной промышленности, М., 1979; Степанов Б. И., Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М., 1984.

М. Г. Романова.

КУКУРУ́ЗНОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

КУЛОНОМЕ́ТРИЯ, электрохим. метод исследования и анализа, основанный на измерении кол-ва электричества (Q), прошедшего через электролизер при электрохим. окислении или восстановлении в-ва на рабочем электроде. Согласно объединенному *Фарадея закону*, масса электрохимически превращенного в-ва (P) в г связана с Q в Кл соотношением: $P = QM/Fn$, где M – молекулярная или атомная масса в-ва, n – число электронов, вовлеченных в электрохим. превращение одной молекулы (атома) в-ва (M/n – электрохим. эквивалент в-ва), F – постоянная Фарадея. К. – единственный физ.-хим. метод анализа, в к-ром не требуются стандартные образцы.

Различают прямую К. и кулонометрич. титрование (К. т.). В первом случае определяют электрохимически активное в-во, во втором случае – независимо от электрохим. активности определяемого в-ва в испытуемый р-р вводят электрохимически активный вспомогат. реагент, продукт электрохим. превращения к-рого (кулонометрич. титрант) с большой скоростью и количественно химически взаимодействует с определяемым в-вом. Оба варианта К. можно проводить при постоянном потенциале E рабочего электрода (потенциостатич. режим) или при постоянном токе электролиза $I_э$ (гальваностатич. режим). Наиб. часто используются прямая К. при постоянном E и К. т. при постоянном $I_э$.

Для кулонометрич. анализа необходимо соблюдение след. условий: электрохим. превращение в-ва должно протекать со 100%-ным выходом по току (η), т. е. должны отсутствовать побочные электрохим. и хим. процессы; нужны надежные способы определения кол-ва электричества и установления момента завершения электрохим. или хим. р-ции.

В прямой К. 100%-ный выход по току обеспечивается, если значение E поддерживать постоянным в области предельного диффузионного тока $I_{пр}$ на вольтамперограмме определяемого в-ва (см. *Вольтамперометрия*). При этом в анализируемом р-ре должны отсутствовать посторонние в-ва, способные электрохимически превращ. в тех же условиях. Кол-во электричества определяют обычно с помощью электронных интеграторов тока. Иногда пользуются менее точными приборами кулонометрами разл. типа, а также планометрическим и расчетными методами. В последних двух случаях завершением электролиза считают момент, когда $I_э$ падает до значения фонового тока $I_ф$, поэтому кол-во электричества, необходимое для завершения электродной р-ции, равно разности $Q_{об} - Q_ф$, где $Q_{об}$ – общее кол-во электричества, $Q_ф$ – кол-во электричества, измеренное в тех же условиях за то же время электролиза $\tau_э$, но в отсутствие определяемого в-ва. Если электрохим. р-ция первого порядка, то $I_\tau = I_0 e^{-K\tau} = I_0 \cdot 10^{-K'\tau}$, $K = 2{,}303K' = SD/V\delta$, где I_τ и I_0 – ток электролиза соответственно в момент времени τ и при $\tau = 0$, S – площадь пов-сти электрода, D – коэф. диффузии электрохимически активного в-ва, δ – толщина диффузионного слоя, V – объем р-ра в ячейке. Продолжительность электролиза не зависит от начальной концентрации в-ва, но заметно сокращается с увеличением соотношения S/V и при интенсивном перемешивании р-ра (уменьшении δ). Можно считать электролиз завершенным, когда $I_э$ станет равен 0,1 I_0 или 0,01 I_0 (в зависимости от требуемой точности анализа). В планометрич. способе для установления Q измеряют площадь под кривой I_τ–τ, т. к. $Q = \int_0^\infty I_\tau d\tau$. В расчетном способе решают последнее ур-ние, подставляя в него выражение для I_τ. После интегрирования получают $Q = I_0/K = I_0/2{,}303K'$. Для нахождения I_0 и K' выражение для I_τ логарифмируют и по нескольким (5–7) точкам строят прямую $\lg I_\tau - \tau$, тангенс угла наклона к-рой равен K', а точка пересечения с осью ординат соответствует $\lg I_0$, т. е. для определения Q нет необходимости проводить электролиз до конца и измерять I_0, значение к-рого плохо воспроизводится. В др. расчетном способе Q вычисляют по ф-ле $Q = [Q_2^2 - Q_1Q_3]/(2Q_2 - Q_1 - Q_3)$, где Q_1, Q_2 и Q_3 – кол-ва электричества в моменты времени τ_1, τ_2 и τ_3 соотв., причем $(\tau_2 - \tau_1) \approx (\tau_3 - \tau_2)$.

Прямая К. при постоянном $I_э$ осуществима, только когда определяемое в-во находится или предварительно выделено в виде твердой фазы на рабочем электроде. Анодное (катодное) растворение при постоянном $I_э$ и измерение $\tau_э$ в момент резкого изменения E позволяет рассчитать $Q = I_э\tau_э$. Преимущество прямой К. перед К. т. – высокая селективность.

Однако наиб. распространенный метод кулонометрич. анализа – К. т. в гальваностатич. режиме, т. к. он отличается простотой аппаратурного оформления и более высокой точностью. Для нахождения оптим. условий проведения эксперимента вычисляют значения выхода по току по ф-ле $\eta = (i_э - i_ф) \cdot 100/i_э$, где $i_э$ и $i_ф$ – плотности тока электролиза (т. е. отношения $I_э/S$) соотв. в присут. вспомогат. реагента и без него при одних и тех же значениях E. Варьируя т-ру, pH среды, концентрации электрохимически активного в-ва и разл. фоновых электролитов, а также значения $i_э$, строят

графики $\eta = f(i_з)$ и находят область $i_з$, при к-рой $\eta \approx 100\%$. Существуют и другие, реже используемые способы расчета оптим. значения $i_з$. Обычно вычисляют также эффективность титрования $Q_э \cdot 100/Q_т(\%)$, где $Q_э$ и $Q_т$ – соотв. эксперим. и теоретич. значения кол-ва электричества при К. т. известной массы определяемого в-ва.

Если определяемое в-во А электрохимически активно, его предельный ток должен быть меньше тока электролиза и значительно меньше предельного тока ($I'_{пр}$) вспомогат. реагента С. При этом в электролизере происходят электрохим. р-ции: $A \pm ne \rightarrow B$ и $C \pm me \rightarrow D$, а также хим. р-ция (окисление-восстановление, комплексообразоваиие, осаждеиие или кислотно-основное взаимод.) $mA + nD \rightarrow mB + nC$ или $mA + nD \rightarrow A_mD_n$. При электролизе концеитрация реагеита С остается постоянной (если он регеиерируется) или меняется незначительно, т. к. его концентрация в р-ре иа 3–4 порядка превышает концентрацию определяемого в-ва. Т. обр., значение $I'_{пр}$ практически постоянно. Поэтому в-во С называют электрохим. буфером, поддерживающим постояиное значение E. В К. т время электролиза мало, т. к. содержание А в электролизере уменьшается одновремеино вследствие электрохим. и хим. р-ций. Если А иеэлектроактивио, то для выбора оптим. значения $i_з$ предварительио определяют зависимость выхода по току в-ва D от $i_з$, как описано выше. Конец хим. р-ции устанавливают с помощью цветиых индикаторов или физ.-хим. методами. Среди последних наиб. удобны *потенциометрия* и амперометрия с одним или двумя поляризованиыми электродами (см. *Амперометрическое титрование*). Кол-во электричества рассчитывают по ф-ле $Q = I_з\tau_з$. Кулонометрич. титрант получают из растворимых солей, твердых электрохимически активных материалов (Ag, Hg), амальгам, электродов второго рода и из воды (при определеиии к-т и оснований) в присут. инертных электролитов, создающих необходимую электропроводность р-ра. Преимущества К. т. перед обычиымн титриметрич. методами: нет необходимости стандартизовать р-ры титранта; титрант прибавляется очень малыми порциями (практически непрерывно); р-р не разбавляется; можно генерировать электрохимически неактивные титранты, напр. комплексон III, а также малоустойчивые снльные окислители и восстановители, в частности Mn(III), Pb(IV), Cr(II), V(II), Ti(III).

Установки для кулонометрич. анализа (рис. 1,2) состояг из потенциостата или гальваностата, регистрирующего потенциометра или интегратора тока, электролизера и индикац. системы (в случае использоваиия физ.-хим. методов для

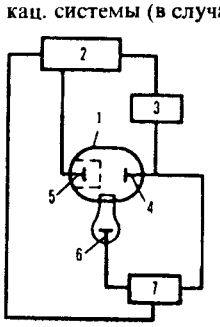


Рис. 1. Схема установки для прямой кулонометрии при постоянном E: 1 электролизер; 2 источник постоянного гока с регулируемым напряжеиием, 3 прибор для определения кол-ва электричества; 4 рабочий электрод, 5 вспомогательный электрод; 6 электрод сравнения, относительно к-рого коитролируют потеициал рабочего электрода; 7 устройство, измеряющее разность потеициалов.

установлеиия конца хим. р-цин в К. т.). Приборы для К. легко автоматизируются. Электролизеры (см., напр., на рис. 2) представляют собой, как правило, стеклянные сосуды, катодные и анодные камеры в к-рых разделены диафрагмой (напр., из пористого стекла). В качестве рабочих и вспомогательных (замыкающих цепь электролиза) электродов используют благородные металлы (Pt, Au), электроды второго рода и, реже, углеродные материалы (графит, стеклоуглерод и др.). Р-р, в к-рый погружен рабочий электрод, перемешивают обычно маги. мешалкой; при необходимостн эксперимент проводят в атмосфере инертного газа.

К. применяют для определения как следовых, так и весьма больших кол-в в-в с высокой точностью. Погрешность прямой К. в потеициостатич. режиме обычно 0,5–1%, а К. т. в гальваиостатич. режиме – 0,1–0,3%. Особеино точен дифференциальный вариант К. В этом случае в цепь последовательно включают два идентичных электролизера, в один из к-рых вносят стандартное в-во в известном кол-ве, эквивалентном кол-ву электричества Q_1, к-рое на величину Q_2 меньше кол-ва электричества, необходимого для завершения электрохим. или хим. р-цни определяемого в-ва во втором электролизере. Электролиз проводят в одинаковых условиях при строгом контроле значений E и $I_з$. Все погрешиости сказываются только на кол-ве электричества Q_2, к-рое обычно

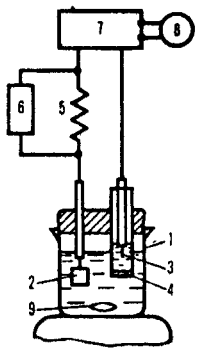


Рис 2. Схема установки для кулонометрич титрования 1 электролизер; 2 рабочий электрод (электрод генерации); 3 - вспомогательный электрод; 4 пористое стекло; 5 прецизионное сопротивление; 6 устройстао, измеряющее разиость потенциалов; 7 источник постоянного гока, 8 хронометр; 9 магиитная мешалка.

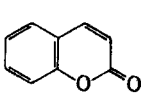
составляет 2–5% Q_1. Содержание определяемого в-ва соответствует сумме $Q_1 + Q_2$. Чувствительность кулоиометрич. методов определяется в осн. способами установления момента завершеиия электрохим. или хим. р-ции и составляет 10^{-8}–10^{-9} моль/л. Использоваиие неводных и водно-орг. сред расширяет область потенциалов, в к-рой протекают электрохим. и хим. р-ции, и таким образом увеличивает круг в-в, анализируемых кулонометрически.

К. примеияют для анализа мн. неорг. (практически все металлы, галогеиы, S и др.) и орг. в-в (ароматич. амины, иитро- и нитрозосоединения, фенолы, азокраситслн, алифатич. амиды и др.); определеиия воды в орг. в-вах; установления толщиины и анализа металлич. покрытий; изучения процессов коррозии; исследования кинетики и механизма хим. р-ций (в т. ч. каталитических); определения коистант равиовесия р-ций; устаиовления числа электронов, участвующих в электрохим. и хим. взаимодействиях, и т. д. Кулонометрич. детекторы широко используются в *проточно-инжекционном анализе* и хроматографии (см. *Детекторы хроматографические*).

Лит Зозуля А. Н., Кулонометрический анализ, 2 изд., Л., 1968; Агасян П. К., Хамракулов Т. К., Кулонометрический метод анализа, М., 1984

П. К. Агасян, Л. Б. Оганесян.

КУМАРИ́Н (2-хроменон), мол. м. 146,14; бесцв. кристаллы с запахом свежего сена и горьким вкусом (порог запаха для человека $1{,}72 \cdot 10^{-9}$ г/л); т. пл. 70 °С, т. кип. 291 °С (по др. даиным, 301–302 °С); давление пара (20 °С) 57,2 мПа; раств. в этаноле (8% при 20 °С), диэтиловом эфире, эфирных маслах, плохо – в воде (0,3% при 20 °С). В р-ре щелочи превращ. в соль *цис*-2-гидроксикоричной к-ты, при сплавлении со щелочами расщепляется, образуя солн салициловой и уксусной к-т, при восстановлеиии в спирте превращ. в 3-(2-гидрокосифенил)пропаиол, при взаимод. с амальгамой Na в водном р-ре – в 2-гидроксигидрокоричную к-ту, при каталитич. гидрировании в мягких условиях – в дигидрокумарии, с $NaHSO_3$ образует продукт присоединения по двойиой связи гетероцикличе. ядра. На свету димернзуется в дикумарнн.



К. найден (гл. обр. в виде гликозидов) почти в 70 растениях (в бобах тонка 1,5%, в ясменнике 0,7%); он содержится также в лавандовом, кассиевом и др. эфирных маслах,

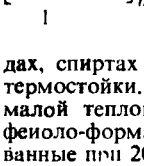
перуанском бальзаме и др. Запах свежего сена в значит. степени обусловлен образованием К. в результате ферментативного распада гликозидов при высушивании травы. В пром-сти К. получают конденсацией салицилового альдегида с уксусным ангидридом в присут. ацетата Na или K либо взаимод. фенола с эфирами акриловой к-ты при повыш. давлении в р-ре уксусной к-ты в присут. ацетатов Pd и Cu^{2+}. К. широко используется при составлении парфюм. композиций, отдушек для мыла и косметич. изделий, для ароматизации табака, как добавка к электролиту при никелировании; применение К. для ароматизации пищ. продуктов запрещено.

Т. всп. 151 °С, ниж. КПВ 88 г/м³, $ЛД_{50}$ 0,29–0,68 г/кг (мыши, перорально).

Лит.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 9, М., 1985, с. 61–74.

Л. А. Хейфиц.

КУМАРО́НО-ИНДЕ́НОВЫЕ СМО́ЛЫ (инден-кумароновые смолы, кумар, параден, пиккумарон, невиллит, аскол, кларoден и др.), термопластичные смеси низкомол. полимеров и сополимеров кумарона, индеиа и их гомологов, осн. компонентом к-рых является полииндеи (ф-ла I). Вязкие светло-желтые жидкости или твердые аморфные темно-коричневые в-ва; мол. м. 300–3000; плотн. 1,08–1,16 г/см³; т. размягч. 5–160 °С; т. всп. 150–278 °С; раств. в ароматич. и хлорированных углеводородах, сложных эфирах, растит. маслах, не раств. в алифатич. углеводородах, спиртах и воде. Устойчивы в щелочах и разб. к-тах; термостойки. Обладают высокими диэлектрич. св-вами, малой теплопроводностью. Совмещаются с каучуками и феноло-формальд. смолами. Низкомол. К.-и. с., гидрированные при 200–250 °С и 1,0–2,5 МПа, отличаются высокой цветостойкостью при длит. атм. воздействиях.



I

Получают К.-и. с. ионной полимеризацией (кат.–разб. H_2SO_4, $AlCl_3$, эфират BF_3 или др.) непредельных фракций сырого бензола (продукта коксования углей), сольвент-нафты (продукта пиролиза нефти) или др. (с т. кип. 160–190 °С). Применяют в произ-ве строит. материалов как связующие при изготовлении асбестосмоляных и асбестоцементных плиток, *полимербетона*, клеевых и гидроизоляционных, термостойких мастик, в резиновой пром-сти как пластификаторы и в-ва, повышающие клейкость СК; используют также в пронз-ве абразивных изделий, изоляц. ленты, типографских красок и чернил, водонепроницаемой бумаги, грампластинок и др.

Мировое произ-во К.-и. с. более 200 тыс. т/год (1986).

Лит.: Справочник резинщика. Материалы резинового производства, М., 1971, с. 398, 450–51; Энциклопедия полимеров, т. 1, М., 1972, с. 1193–96; Инден-кумароновые смолы (синтез, свойства и применение в производстве строительных материалов), М., 1977 (ВНИИЭСМ); Соколов В. З., Инден-кумароновые смолы, М., 1978.

Ф. Е. Куперман.

КУМИЛГИДРОПЕРОКСИ́Д (гидропероксид изопропилбензола) $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$, мол. м. 152,19; бесцв. жидкость с резким запахом; т. кип. 49,5–51,0 °С/0,01 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0612, n_D^{20} 1,5250; η (мПа·с): 20,71 (20 °С), 7,68 (40 °С), 2,14 (80 °С); μ $5,87 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (30 °С); pK_a 12,6 (27 °С). Хорошо раств. во всех орг. р-рителях и разб. водно-щелочных р-рах; р-римость в воде 15 г/л (19 °С), р-римость воды в К. ~ 6% (20 °С).

В р-рах К. легко ассоциирует с образованием димеров и тримеров. Термич. распад его в р-ре осуществляется по схемам: $C_6H_5C(CH_3)_2OOH \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} + {}^{\cdot}OH$; $C_6H_5C(CH_3)_2OOH + HS \rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} + H_2O + S^{\cdot}$ (где *HS* молекула р-рителя). Энергия активации распада ассоциатов меньше, чем отдельных молекул К. Для 0,2 *М* р-ра К. в беизоле $T_{1/2}$ составляет 110 ч (130 °С), 29 ч (145 °С), 10 ч (158 °С). Под действием сильных к-т К. количественно разлагается на фенол и ацетон. С NaOH образует соль $C_6H_5C(CH_3)_2OONa \cdot 6H_2O$, к-рая при нагр. распадается на $C_6H_5C(CH_3)_2OH$ и O_2; разложение К. катализируют переходные металлы, серосодержащие соед., амины. Под действием $LiAlH_4$ и др. гидридов или H_2 (кат. Ni–Al) К. восстанавливается до диметилфенилкарбинола.

В пром-сти К. получают автоокислением кумола при 90–110 °С в присут. добавок щелочи, соды или др. оснований. Окисление ведут до степени превращ. кумола 20–30%, после чего отгоняют непрореагировавший кумол, к-рый возвращают в р-цию. Этот способ синтеза К. является также первой стадией совместного произ-ва фенола и ацетона. К. получают, кроме того, действием H_2O_2 на 2-хлор-2-фенилпропан или диметилфенилкарбинол в присут. H_2SO_4. Техн. К. содержит примеси диметилфенилкарбинола, ацетофенона и кумола; концентрация пероксида 75–90%. Применяют К. для получения кумилпероксида, ацетона и фенола; как инициатор радикальной полимеризации, отвердитель полиэфирных смол, окислитель и отбеливатель. Добавки К. к дизельным топливам повышают их цетановое число.

Т. всп. 80 °С (открытая чашка); к удару и трению не чувствителен, но в присут. к-т, ионов переходных металлов и при нагревании концентрир. р-ров выше 140 °С бурно разлагается. К. раздражает слизистые глаз, вызывает помутнение роговицы; ПДК 1 мг/м³, $ЛД_{50}$ 270–380 мг/кг (мыши, внутрибрюшинно).

Лит. Кружалов В. Д., Головаиенко Б. И., Совместное получение фенола и ацетона, М., 1963; Антоновский В. Л., Органические перекисные инициаторы, М., 1972.

В. Л. Антоновский.

КУМИЛПЕРОКСИ́Д (дикумилпероксид, перекись дикумила) $[C_6H_5C(CH_3)_2O-]_2$, мол. м. 270,37; бесцв. кристаллы; т. пл. 40 °С, т. кип. 100 °С/0,2 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,08; n_D^{21} 1,5860 (переохлажденная жидкость); хорошо раств. в большинстве орг. р-рителей, р-римость при 20 °С (в %): в этаноле 12,7, метаноле 25,1, бензоле 76,1, петролейном эфире 67,1, CCl_4 58,5, не раств. в воде. Устойчив к действию к-т и щелочей.

В молекуле К. длины связей (в нм): 1,526 (C_6H_5-C), 1,520 ($C-CH_3$), 1,442 (C—O), 1,486 (O—O); диэдральный угол COOC равен 180 °С, угол OOC – 106 °С.

При нагр. в р-ре распадается по ур-нию: $[C_6H_5C(CH_3)_2O-]_2 \rightarrow 2C_6H_5C(CH_3)_2O^{\cdot} \rightarrow CH_3^{\cdot} + C_6H_5C(=O)CH_3$. Энергия активации распада К. в декане и изопропилбензоле составляет соотв. 144,3 и 143,5 кДж/моль. Для 0,2*М* р-ра К. в бензоле $T_{1/2}$ 12,4 ч (115 °С); 1,8 ч (130 °С); 0,3 ч (145 °С).

В пром-сти К. получают конденсацией диметилфенилкарбинола с кумилгидропероксидом в среде CH_3COOH (кат.–минер. к-та, катиониты). Выпускают в виде кристаллич. порошка (98% пероксида) и порошкообразной смеси с мелом (40% пероксида). В лаборатории К. синтезируют разложением кумилгидропероксида в изопропилбензоле в присут. CuCl или стеарата Co; взаимод. диметилфенилкарбинола с H_2O_2 в присут. кислотных катализаторов. К.–инициатор радикальной полимеризации, вулканизующий агент, отвердитель полиэфирных смол.

Лит Антоновский В. Л., Органические перекисные инициаторы, М., 1972.

В. Л. Антоновский.

КУМО́Л, то же, что *изопропилбензол*.

КУМУЛЕ́НЫ, неиасыщ. соед. общей ф-лы $RR'C(=C)_nR''R'''$, где $n \geq 2$, R, R', R'', R''' = H, Alk, алкенил, Ar, гетероциклич. остатки, к.-л. функцион. группы.

Различают К. с четным числом двойных связей, из к-рых известны пропадиены (см. *Аллены*) и пентатетраены, и с нечетным – бутатриены, гексапентаены, октагептаены, деканонаены. Синтезированы также циклич. К. В природе бутатриены обнаружены в растениях семейства Compositae.

Незамещенные и алкилзамещенные К. с $n = 5$ бесцветны или окрашены в желтый цвет, арилзамещенные ($n \leq 4$) интенсивно окрашены в цвета от желтого и оранжевого до красного и фиолетового. К. раств. в бензоле, хлороформе, сероуглероде, ДМФА, ТГФ; р-римость возрастает при наличии алифатич. заместителей. Незамещенные и алкилзамещенные К. раств. также в этаноле и эфире.

Длина терминальных двойных связей в К. 0,132–0,135 нм, соседних с ними 0,126–0,128 нм, центральной (в гексапентаене) 0,130 нм.

Несимметрично замещенные К. с четным числом двойных связей могут обладать оптич. активностью и существовать в

виде энантиомеров, с нечетным – в виде π-диастереомеров. Последние легко превращ. друг в друга.

Незамещенные К. получены для соед. с $n \leqslant 4$ (последние неустойчивы при комнатной т-ре). К. с $n \geqslant 7$ устойчивы только в р-рах. Большинство К. известно в виде тетраарилпроизводных.

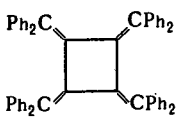
По хим. св-вам К. во многом подобны олефинам: гидрируются до соответствующих алканов, легко взаимод. с галогенами, окисляются O_3 до карбонильных соед., напр.:

$$Ar_2C{=}C{=}C{=}CAr_2 \xrightarrow{2O_3} 2Ar_2C{=}O + 2CO_2$$
$$Ar_2C{=}C{=}C{=}CAr_2 \xrightarrow{Cl_2} Ar_2C{=}C(Cl)C(Cl){=}CAr_2$$

Бутатриены подвергаются ретропрототропной перегруппировке под действием щелочей, циклизуются при УФ облучении, присоединяют электроф. реагенты в присут. металлич. К., напр.:

$$Ph_2C{=}C{=}C{=}CHCH{=}CPh_2 \xrightarrow{KOH} Ph_2C{=}CHC{\equiv}CCH{=}CPh_2$$

$$2Ph_2C{=}C{=}C{=}CPh_2 \xrightarrow{h\nu}$$



$$Ph_2C{=}C{=}C{=}CPh_2 \xrightarrow{2RI} Ph_2CRC{\equiv}CCRPh_2 + 2KI$$

Пентатетраены менее стабильны, чем бутатриены; легко присоединяют нуклеоф. реагенты, с I_2 образуют периодиды.

Р-ции гексапентаена протекают по центр. двойной связи: при действии брома образуется дибромпроизводное *бис*-аллена; при восстановлении амальгамой Al – *бис*-аллен, к-рый в присут. спиртовой щелочи перегруппировывается в винилбутатриен, напр.:

$$Ar_2C(=C)_5Ar_2 \rightarrow Ar_2C{=}C{=}CHCH{=}C{=}CAr_2 \xrightarrow{OH^-}$$
$$\rightarrow Ar_2C{=}CHCH{=}C{=}C{=}CAr_2$$

Наиб. общие способы получения К. – элиминирование галогенов и галогеноводородов из ациклич. и циклич. галогенидов, содержащих тройную (р-ция 1) или двойную связь (2), а также по *Дёринга реакции*, напр.:

$$RR'C(Cl)C{\equiv}CCH_2Cl \xrightarrow{Zn} RR'C{=}C{=}C{=}CH_2 \qquad (1)$$

R,R′ = H, CH_3, C_2H_5

$$R_2C{=}C(Br)CH_2C(Br){=}CR_2 \xrightarrow{KOH} R_2C(=C)_4R_2 \qquad (2)$$

R = Ph, *n*-$CH_3OC_6H_4$

К. с нечетным числом двойных связей получают также по р-ции Виттига (3), восстановлением α,α′-дигидрокси(поли)алкинов (4), одновременным действием $(CH_3COO)_2O$ и KOH в эфире на диарилпропинолы (5), перегруппировкой ениновых хлоридов или эфиров (6), напр.:

$$Ph_3P^+CH{=}C{=}CPh_2Br^- + ArCHO \xrightarrow{\text{пиридин}}$$
$$\rightarrow ArCH{=}C{=}C{=}CPh_2 \qquad (3)$$
$$Ar = C_6H_4NO_2,\ C_6H_3Cl_2$$

$$RR'C(OH)(C{\equiv}C)_mC(OH)RR' \xrightarrow{SnCl_2} RR'C{=}(C{=}C)_m{=}CRR' \qquad (4)$$

R, R′ = Ar, *m* = 1–3, 5

$$2ArAr'C(OH)C{\equiv}CH \rightarrow ArAr'C(=C)_5ArAr' \qquad (5)$$

$$CH_2{=}CHC{\equiv}CC(CH_3)_2(OC_4H_9) \xrightarrow[\text{эфир, } -60\,^\circ C]{RLi}$$
$$\rightarrow RCH_2CH{=}C{=}C{=}C(CH_3)_2 \qquad (6)$$

Лит.: Фишер Г., в кн.: Химия алкенов, под ред. С. Патаи, пер. с англ., Л., 1969, с. 628-709; Murray M., в кн.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 5/2a, Stuttg., 1977, S. 963-1076; The chemistry of ketenes, allenes and related compounds, ed. by S. Patai, v. 1-2, Chichester, 1980. *Ф. Е. Куперман.*

КУНЖУ́ТНОЕ МА́СЛО, см. *Растительные масла.*

КУ́ПМАНСА ТЕОРЕ́МА, позволяет рассчитывать *потенциал ионизации* атома или молекулы в рамках метода молекулярных орбиталей. Состояние электрона в молекуле описывается ур-нием Шрёдингера, к-рое определяет волновую ф-цию (орбиталь) и энергию электрона (орбитальную энергию). Согласно К. т., потенциал ионизации равен по абс. величине орбитальной энергии электрона, удаленного из молекулы; система орбиталей в целом при этом приближенно сохраняется.

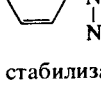
Разность энергий молекулы и иона, полученного удалением одного электрона при сохранении положений ядер, наз. первым вертикальным потенциалом ионизации. Образованию иона в разных электронно-возбужденных состояниях молекулы отвечают разные первые потенциалы ионизации; самый малый из них обычно наз. просто потенциалом ионизации. К. т. позволяет также оценивать *сродство к электрону* по орбитальной энергии низшей незанятой (виртуальной) орбитали.

К. т. не учитывает согласованности движения электронов в молекуле (электронной корреляции) и перестройки орбиталей иона по сравнению с орбиталями молекулы. Учет этих эффектов возможен методами *возмущений теории*, однако обычно такие эффекты в значит. степени взаимно компенсируют друг друга. Это позволяет с успехом применять К. т. для интерпретации рентгено- и фотоэлектронных спектров молекул, а также при изучении Оже-спектров.

Теорема сформулирована Т. Купмансом в 1933.

Лит. см. при статьях *Квантовая химия, Молекулярных орбиталей методы.* *В. И. Пупышев.*

КУПФЕРО́Н (N-нитрозофенилгидроксиламина аммониевая соль), мол. м. 155,16; бесцв. или буровато-желтые кристаллы; т. пл. 163–164 °С; pK_a 4,16 (0,1M $NaClO_4$, 25 °С); легко раств. в воде, этаноле, диэтиловом эфире, бензоле; при длит. хранении темнеет; при нагр. разлагается с образованием нитробензола. Для стабилизации водных р-ров добавляют ацетофенетидин и хранят в темном месте. Получают нитрозированием N-фенилгидроксиламина с послед. обработкой NH_3.



К. образует хелаты (купферонаты), наиб. стабильные с металлами в степенях окисления 3 и 4. Эти металлы м. б. выделены осаждением из кислых сред (HCl или H_2SO_4), при этом большинство металлов со степенью окисления 2 остается в р-ре. Купферонаты металлов раств. в диэтиловом эфире, $CHCl_3$, метилизобутилкетоне, этилацетате, *о*-хлорбензоле и др., что используют для экстракц. разделения и концентрирования металлов, напр. Al, Be, Bi, Ga, In, Fe, а также для выделения Pa из минер. концентратов.

К. используют для гравиметрич. определения Ti, V, Sb, Fe, Ga, Cu, Nb, Ta, Sn, Zn, Gf (в виде оксидов после прокаливания их купферонатов); фотометрического – Sb, Bi, Cu, Nb; титриметрического – Nb, Th, Zr; в смеси с крахмалом – для разделения соосаждением Fe, Co, Ni, Cu; в присут. графитового порошка – для разделения Co, Fe, Mo, Ti, V. Купферонат Fe(III) извлекает из р-ров следы Ti, V, Zr.

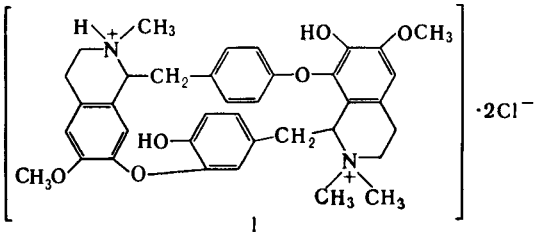
К. экстрагирует Al, Bi, Ce, Co, Cu, Fe, Ca, Nb, Pd и др. элементы, что используют для концентрирования и для экстракц. отделения этих элементов от сопутствующих.

Практически важный аналог К. – неокупферон (N-нитрозо-N-1-нафтилгидроксиламина аммониевая соль).

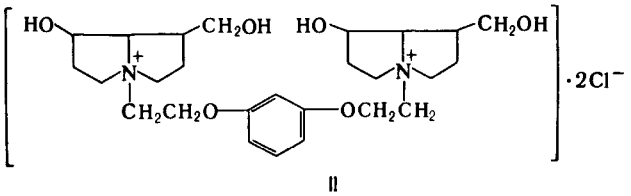
Лит.: Комплексные соединения в аналитической химии, пер. с нем., М., 1975; Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М., Концентрирование микроэлементов, М., 1982. *Л. Н. Симонова.*

КУРАРЕПОДО́БНЫЕ СРЕ́ДСТВА (миорелаксанты периферич. действия), хим. в-ва, блокирующие передачу нервного импульса от двигат. нервов к мышцам и вызывающие расслабление скелетной мускулатуры, т. е. оказывают действие, сходное с действием кураре (смеси сгущенных экстрактов из растений родов Chondrodendron, Strychnos и нек-рых др.), к-рое применялось с давних пор индейцами Юж. Америки в качестве яда для стрел. В зависимости от способа упаковки (в бамбуковых трубках, сосудах из тыкв или горшках) различают кураре трубочный, тыквенный и горшочный. Активное в-во трубочного кураре – (+)-*тубокурарин*.

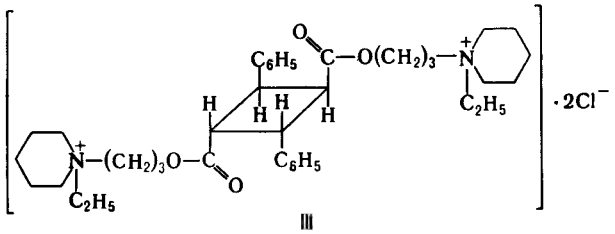
Выделяют две осн. группы К. с. – деполяризующие (антидеполяризующие, или пахикураре) и деполяризующие (лептокураре). Первые антагонисты ацетилхолина, блокируют нервный импульс, уменьшая чувствительность *н*-холинорецепторов субсинаптич. мембраны к ацетилхолиу, предупреждая тем самым возбуждение мышечного волокна. Соед. этой группы – хлорид (+)-тубокурарина (ф-ла I), полусинтетич. диплацин (II), синтетич. анатруксоний (III), квалидил (IV) и др.



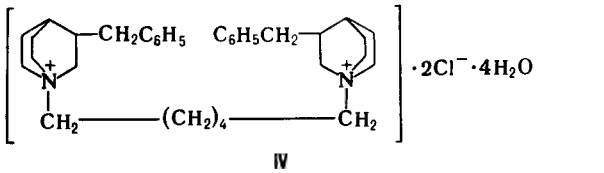
I



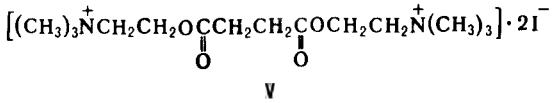
II



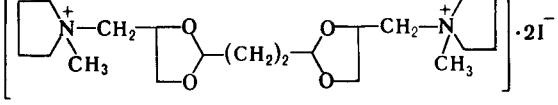
III



IV



V



VI

Деполяризующие К. с. вызывают стойкую деполяризацию постсинаптич. мембраны благодаря холнномиметич. св-ву, т. е. действуют подобно избыточным кол-вам ацетилхолина. Препараты этой группы, напр. дитилин (V), относительно быстро гидролизуются псевдохолинэстеразой.

Нек-рые К. с., в частности диоксоний (VI), сочетают деполяризующие и антидеполяризующие св-ва.

По хим. строению различают четвертичные аммониевые соед. и третичные амины. Для первых характерно наличие двух положительно заряженных атомов N, благодаря чему облегчается полярное взаимод. с анионными структурами рецепторов. Четвертичные аммониевые соед. плохо проникают через гистогематич. барьеры. К. с. и их метаболиты выводятся из организма гл. обр. почками.

К. с. применяют в анестезиологии при хирургич. операциях, при нек-рых видах диагностич. исследований, а также при лечении заболеваний, сопровождающихся повышением тонуса скелетных мышц.

Лит.: Харкевич Д. А., Фармакология курареподобных средств, М., 1969.

Г. Я. Шварц.

КУРАРИ́Н, см. *Яды растений.*

КУРНАКО́ВА СОЕДИНЕ́НИЯ, см. *Интерметаллиды.*

КУ́РЦИУСА РЕА́КЦИЯ, получение первичных аминов термич. перегруппировкой ацилазидов в изоцианаты (перегруппировка Курциуса) с послед. их гидролизом:

$$RCON_3 \xrightarrow[-N_2]{} RN{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} RNH_2$$

Протекает с укорочением углеродной цепи на один атом. Процесс осуществляют в инертных р-рителях при 20–150 °С.

Азиды галогенкарбоновых к-т, в к-рых атом галогена удален от карбоксильной группы, легко образуют галогензамещенные амины, азиды дикарбоновых к-т превращ. в диамины, напр.:

$$N_3CO(CH_2)_4CON_3 \rightarrow H_2N(CH_2)_4NH_2$$

Азиды α-аминокислот, α,β-непредельных карбоновых к-т, α-галоген- и α-гидроксизамещенных карбоновых к-т не вступают в К. р., а образуют альдегиды или кетоны, напр.:

$$RR'C(OH)CON_3 \rightarrow RR'C(OH)N{=}C{=}O \rightarrow RR'C{=}O + HNCO$$

В этом случае для осуществления К. р. гидрокси- или аминогруппу защищают путем их алкилирования или ацилирования.

Механизм К. р. включает миграцию алкильного (арильного) радикала к атому N в промежуточно образующемся ацилнитрене, напр.:

$$ArCON_3 \xrightarrow[-N_2]{} Ar{-}C(=O){-}\dot{N}: \longrightarrow Ar{-}N{=}C{=}O \xrightarrow{H_2O} ArNH_2$$

Если радикал хирален, он мигрирует к атому N с сохранением конфигурации.

Одна из модификаций К. р. – синтез ацилазидов в р-ре CH_2Cl_2 с послед. действием на ацилазид небольшого избытка CF_3COOH:

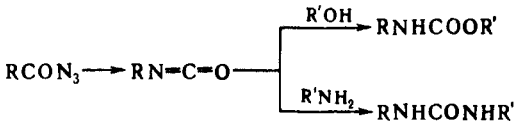
$$RCCl + NaN_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{} RCON_3 \xrightarrow{CF_3COOH} RNHCCF_3 \xrightarrow[]{K_2CO_3,\ H_2O} RNH_2$$

Этот метод позволяет проводить р-цию в мягких условиях без выделения взрывоопасного ацилазида.

Кроме ацилазидов в К. р. вступают триметнлсилилазид $(CH_3)_3SiN_3$, трибутилстаннилазид $(C_4H_9)_3SnN_3$, тетрабутиламмонийазид $[(C_4H_9)_4N]^+N_3^-$ и др.

К. р. – удобный лаб. метод синтеза изоцианатов и первичных аминов, не содержащих примесей вторичных и тре-

тичных аминов. Кроме того, К. р. – промежут. стадия в синтезе уретанов и N, N'-дизамещенных мочевин:



Р-ция открыта Т. Курциусом в 1890. О р-циях, связанных с перегруппировкой изоцианатов, см. также *Гофмана реакции, Лоссена реакция, Шмидта реакция.*

Лит.: Смит П. А. С., в кн. Органические реакции, пер. с англ., сб. 3, М., 1951, с. 332 426; Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982.

Г. Л. Мищенко.

КУРЧАТО́ВИЙ (Kurchatovium) Ku, искусств. радиоактивный хим. элемент IV гр. периодич. системы, ат. н. 104; первый элемент третьей переходной серии. Стабильных изотопов не имеет. Известно 10 изотопов с мас. ч. 253–262. Наиб. долгоживущий изотоп ^{261}Ku ($T_{1/2}$ 1,1 мин, α-излучатель). Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^{14}6s^26p^66d^27s^2$; степень окисления + 4.

В весовых кол-вах К. не получен, его св-ва исследовались с использованием единичных атомов. Первые опыты по изучению хим. св-в К. предприняты в СССР И. Зварой с сотрудниками в 1966. При изучении поведения хлоридов К. и актиноидов (в степени окисления + 3) в хроматографич. колонке было установлено большое отличие в св-вах К. и актиноидов и сходство в поведении хлоридов К. и Hf. В этих опытах атомы отдачи изотопа ^{259}Ku ($T_{1/2}$ 3 с), получающегося в р-ции $^{242}Pu(^{22}Ne,5n)^{259}Ku$, тормозились N_2, непрерывно протекающим за мишенью (150 кПа, 300–350 °С). В газовый поток вводили небольшие кол-ва хлорирующих агентов ($NbCl_5$ и $ZrCl_4$ или $TiCl_4$ и $SOCl_2$). Хлориды актиноидов осаждались на стенках газового тракта, а легко летучий хлорид К. (так же, как хлориды Zr и Hf) проходил через колонку и идентифицировался по спонтанному делению. В этих опытах были зарегистрированы 12 атомов К. Так был химически идентифицирован первый тяжелый искусств. элемент (^{259}Ku), не входящий в семейство актиноидов. В 1970 в США Р. Силва с сотрудниками показали, что поведение ^{261}Ku (зарегистрировано 17 атомов) в водных р-рах в виде комплексного аниона с α-гидроксиизобутират-ионами сильно отличается от поведения актиноидов (в степени окисления + 2 и + 3).

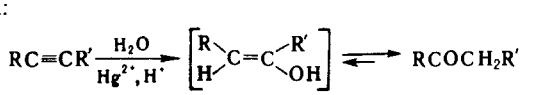
Изотопы К. получают при длительном облучении мишеней из Pb, Pu, Cm, Bk или Cf ускоренными ионами соотв. Ti, Ne, O, N или C.

Впервые К. (изотоп ^{260}Ku) получили при облучении мишени из Pu ускоренными ионами Ne в СССР Г. Н. Флеров с сотрудниками в 1964; они же впервые идентифицировали химически изотоп ^{259}Ku в 1966 (см. выше). Элемент назван в честь И. В. Курчатова. α-Активность изотопов ^{257}Ku ($T_{1/2}$ 4,5 с), ^{259}Ku ($T_{1/2}$ 3 с) и ^{261}Ku впервые изучена в США А. Гиорсо в 1969–70. В США этот элемент называют «резерфордий» Rf.

Лит.: Флеров Г. Н., Звара И., Химические элементы второй сотни. Сообщения Объединенного института ядерных исследований, Д7 6013, Дубна, 1971; Келлер К., Химия трансурановых элементов, сокр. пер. с англ., М., 1976; Звара И., «Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева», 1983, т. 28, № 6, с. 17–27; Hulet E. K., «Radiochimica Acta», 1983, v. 32, № 1–3, p. 7–23.

Б. Ф. Мясоедов

КУ́ЧЕРОВА РЕА́КЦИЯ, гидратация ацетилена и его производных в присут. солей Hg(II) с образованием карбонильных соед.:



Процесс проводят в воде или водно-спиртовой среде. Катализаторы – обычно $HgSO_4$ в H_2SO_4, $(CH_3COO)_2Hg$ в CH_3COOH, а также смеси HgO, эфирата BF_3 и CF_3COOH, HgO и BF_3 и др. Присоединение H_2O осуществляется обычно по правилу Марковникова. Енолы, образующиеся промежуточно в результате гидратации π-комплекса алкина с ионом Hg^{2+}, обычно неустойчивы и изомеризуются в соответствующие карбонильные соединения. Ацетилен превращ. при гидратации в ацетальдегид, монозамещенные алкины образуют кетоны, а при наличии в молекуле сильных электроноакцепторных заместителей – смесь альдегидов и кетонов, напр.:

$$CF_3C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CF_3CH_2CHO + CF_3COCH_3$$

Направление гидратации дизамещенных алкинов зависит от природы заместителей. Атом О присоединяется, как правило, к наиб. удаленному от электроноакцепторной группы атому С. При несущественной разнице в полярности заместителей в К. р. образуется смесь кетонов, напр.:

$$CH_3C{\equiv}CC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3COCH_2C_2H_5 + CH_3CH_2COC_2H_5$$

Гидратация ацетиленкетонов приводит к β-дикетонам, ацетиленовых спиртов – к гидроксикетонам, напр.:

$$RCOC{\equiv}CR' \xrightarrow{H_2O} RCOCH_2COR'$$

$$RR'C(OH)C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} RR'C(OH)COCH_3$$

Фенилацетилены гидратируются и в отсутствие солей Hg(II) при нагр. с разб. к-тами, напр.:

$$C_6H_5C{\equiv}CH \xrightarrow[H^+]{H_2O} C_6H_5COCH_3$$

С помощью К. р. проводят селективную гидратацию тройной связи в соед., содержащих тройную и двойную связь, напр.:

$$CH_2{=}CH-C{\equiv}CH \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH-CO-CH_3$$

К. р. применяют для пром. произ-ва ацетальдегида, а также в препаративном орг. синтезе. Р-ция открыта М. Г. Кучеровым в 1881.

Лит.: Терней А., Современная органическая химия, пер. с англ., т. 1, М., 1981, с. 365–66.

Е. Г. Тер-Габриэлян.

КЬЕ́ЛЬДАЛЯ МЕ́ТОД, способ определения азота в орг. соединениях. Анализируемое в-во разлагают кипячением с конц. H_2SO_4 в присут. катализатора (наиб. эффективны $HgSO_4$ или его смесь с $CuSO_4$ или SeO_2) и Na_2SO_4 или K_2SO_4 (для повышения т-ры кипения смеси). После подщелачивания азот превращ. в NH_3, к-рый отгоняют, поглощают р-ром H_2SO_4 или HCl, после чего избыток к-ты определяют титриметрически, а аммиак – фотометрически (с реактивом Несслера, нингидрином или иодофеноловым синим). При определении азота по К. м. в нитро-, нитрозо-, азо-, гидразо- и диазосоединениях пробу предварительно восстанавливают, используя HI, Zn, $Na_2S_2O_3$, соед. Sn(II) и др.

Нек-рые соед., напр. хлорат и иодат анилина, взрывают при действии H_2SO_4.

К. м. разработан в макро-, полумикро-, микро- и ультрамикромасштабе. Так, его применяют для определения малых концентраций азота в биол. объектах и в прир. водах.

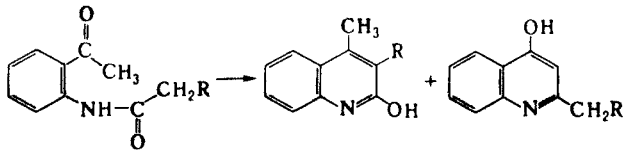
В настоящее время разложение по Кьельдалю используют для определения P, B, As, Si и нек-рых металлов.

Разработан И. Кьельдалем в 1883.

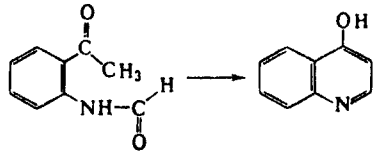
Лит.: Тельт Г., Элементный ультрамикроанализ, пер. с англ., М., 1973; Бок Р., Методы разложения в аналитической химии, пер. с англ., М., 1984, с. 210.

С. И. Обтемперанская

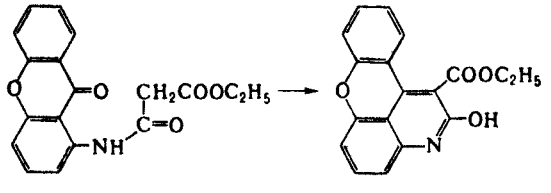
КЭМПСА РЕА́КЦИЯ, циклизация *о*-(ациламино)ацилбензолов (гл. обр. *о*-ациламиноацетофенонов) под действием щелочей с образованием гидроксихинолинов, напр.:



Р-цию осуществляют нагреванием исходных соед. с водно-спиртовым р-ром NaOH; суммарный выход 2- и 4-гидроксихинолинов достигает 90%. Продукты р-ции выделяют после подкисления реакц. смеси, используя бо́льшую р-римость в к-тах 4-гидроксихинолинов. Соотношение продуктов К. р. зависит от природы заместителей в бензольном кольце. Повышение электроотрицательности R способствует образованию 2-гидроксихинолинов, понижение - образованию 4-гидроксихинолинов. В случае R = ацил, бензил, Ph, CN, $COOC_2H_5$ получаются исключительно 2-гидроксиизомеры; *о*-формил-, *о*-бензоил-, *о*-этоксикарбонил- и *о*-этилоксалиламиноацетофеноны превращ. только в производные 4-гидроксихинолина, напр.:



К. р. успешно протекает с *о*-ациламинопроизводными бензофенона, бензальдегида, фенилбензилкетона и др. В р-цию вступают также гетероциклич. соед., напр.:



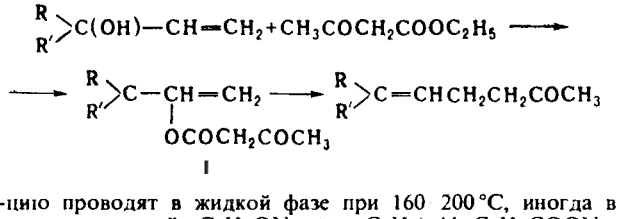
Побочные процессы - расщепление амидной связи с образованием *о*-ациланилинов и конденсация последних.

К. р. протекает по типу альдольно-кротоновой конденсации.

Р-ция открыта А. Бишлером и Ф. Дж. Хауэллом в 1893, подробно исследована Р. Кэмпсом в 1899.

Лит.: Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфилда, пер с англ., т 4, М., 1955, с 9, 45 48 *Н Э. Нифантьев*

КЭ́РРОЛЛА - КА́ЙМЕЛА РЕА́КЦИЯ, получение γ,δ-непредельных кетонов, в т. ч. с сопряженными двойными связями, термич. конденсацией β,γ-ненасыщ. спиртов (аллиловых или пропаргиловых) с эфирами β-кетокислот:



I

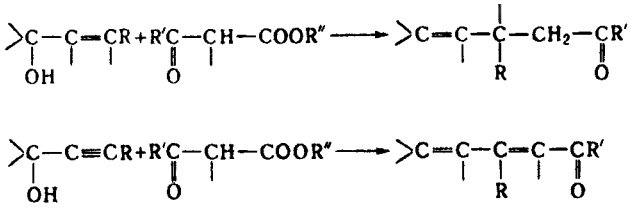
Р-цию проводят в жидкой фазе при 160 200 °С, иногда в присут. оснований - C_2H_5ONa, (*изо*-$C_3H_7)_3Al$, C_2H_5COONa, KOH и т. п. Выход продуктов 40 85%; он уменьшается при переходе от третичных к вторичным и первичным спиртам, а также при наличии заместителей у связи C=C.

В р-цию вступают алифатич., алициклич. и жирно-ароматич. спирты. В случае первичных алифатич. спиртов миграция двойной связи не происходит, напр.:

$CH_3CH{=}CHCH_2OH + CH_3COCH_2COOC_2H_5 \rightarrow$

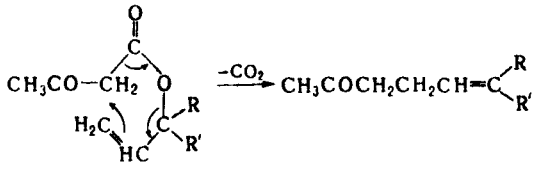
$\rightarrow CH_3CH{=}CHCH_2CH_2COCH_3$

Р-ция протекает через образование ацетоацетатов (ф-ла I) с послед. их декарбоксилированием и [3,3]-сигматропной перегруппировкой, напр.:

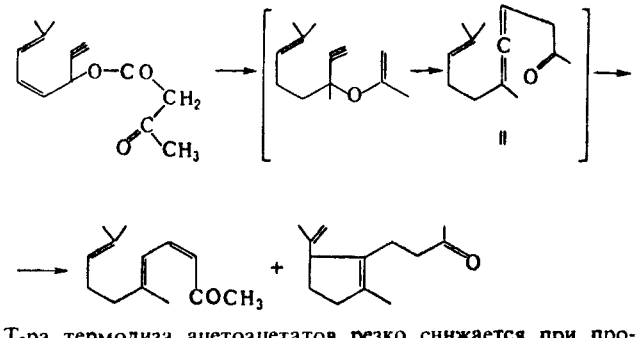


Синтез соед. I иестереоспецифичен и в результате приводит к образованию смеси *транс*- и *цис*-изомеров непредельных кетонов в кол-вах 60-75 и 25-40% соответственно.

Модифицир. вариант синтеза непредельных кетоиов - термолиз ацетоацетатов, к-рые м. б. получены также действием дикетена на ненасыщ. спирты в присут. триэтиламина или пиридиина при 0-25 °С. Термолиз проводят в жидкой фазе иагреваиием соед. I при 140-215 °С (иногда в присут. изопропилата Al) до прекращения выделения CO_2 или в паровой фазе при 300-660 °С. При этом ацетоацетаты этиленовых спиртов подвергаются [3,3]-сигматропной перегруппировке, сопровождающейся перемещением двойной связи (за исключением ацетоацетатов первичных спиртов) и приводящей к образованию γ,δ-непредельиого кетона, иапр.:



В случае ацетоацетатов ацетиленовых спиртов перегруппировка приводит к образованию аллеиового кетоиа (ф-ла II), превращающегося в смесь кетонов, напр.:



Т-ра термолиза ацетоацетатов резко снижается при проведеиии р-ции субстратов, адсорбированных на Al_2O_3, что позволяет осуществить сиитез иепредельных кетонов при 60 °С с выходами 90-98%. Термолиз ацетоацетатов позволяет осуществить сиитез иепредельных кетонов из спиртов с т. кип. < 150 °С, а также в том случае, когда исходные в-ва и продукты р-ции имеют близкие т-ры кипения.

К. - К. р. применяют в синтезе полупродуктов для получения душистых в-в, витаминов А, К и др.

Р-ция открыта М. Кэрроллом в 1940, модифицирована У. Каймелом в 1943.

Лит.: Яновская Л. А., Реакции и методы исследования органических соединений, в. 12, М., 1963, с. 261 308; Вацуро К. В., Мищенко Г. Л., Именные реакции в органической химии, М., 1976, с. 245; Смит В. А., Погребной С. И., Кальян Ю. Б., Кример М. З. «Изв. АН СССР Сер. хим.», 1987, № 4, с. 959 60. *Л. А. Яновская.*

КЮРИ ТО́ЧКА (т-ра Кюри), т-ра T_K, вблизи к-рой происходит качеств. изменение физ. св-в иек-рых кристал-

лич. тел (фазовый переход 2-го рода). В К. т. происходит переход ферромагнетик – парамагнетик, сопровождаемый исчезновением макроскопич. магн. момента. При т-рах ниже К. т. *ферромагнетик* обладает самопроизвольной (спонтанной) намагниченностью; при нагр. в-ва и приближении к К. т. тепловое движение атомов разупорядочивает ориентацию магн. моментов атомов и в К. т. самопроизвольная намагниченность исчезает, ферромагнетик превращ. в *парамагнетик*.

Аналогично в антиферромагнитной К. т. (или точке Нееля) происходит разрушение характерной для *антиферромагнетиков* магн. атомной структуры (магн. подрешетки), и в-во превращ. в парамагнетик. У *сегнетоэлектриков* в К. т. пропадает самопроизвольная (спонтанная) поляризация в-ва из-за того, что тепловое движение атомов разрушает упорядоченную ориентацию электрич. диполей элементарных ячеек кристаллич. решетки.

Вблизи К. т. наблюдается специфич. температурная зависимость не только магн. восприимчивости (или электрич. поляризации), но и теплоемкости, коэф. термич. расширения и др. св-в. Однако плотность в-ва изменяется непрерывно, теплота не поглощается и не выделяется (см. *Фазовые переходы*). Для количеств. оценки изменения св-в вводят т. наз. параметр порядка η, за к-рый в случае перехода ферромагнетик – парамагнетик принимают намагниченность в-ва. При т-ре $T \to T_К$ параметр $\eta \to 0$ и при $T_К$ $\eta = 0$ (см. *Критические явления*).

К. т. названа по имени П. Кюри, подробно изучившего переход ферромагнетик – парамагнетик. Переход антиферромагнетик – парамагнетик исследован Л. Неелем; его именем названа точка Нееля.

КЮРИЙ (от имени П. Кюри и М. Склодовской-Кюри; лат. Curium) Cm, искусственный радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 96; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 15 изотопов с мас. ч. 237–251. Наиб. долгоживущие изотопы ^{247}Cm ($T_{1/2}$ $1{,}58 \cdot 10^7$ лет) и ^{248}Cm($T_{1/2}$ $3{,}4 \cdot 10^5$ лет) – α-излучатели. Первый из них обнаружен в земной коре в иск-рых радиоактивных минералах; родоначальник семейства ^{235}U. Конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^7 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$; степень окисления +3 (наиб. устойчива), +4, +6; электроотрицательность по Полингу 1,2; ат. радиус 0,175 нм, ионные радиусы 0,0946 нм для Cm^{3+} и 0,0886 нм для Cm^{4+}.

Свойства. К.– мягкий серебристо-белый металл; светится в темноте под действием собственного α-излучения. При обычной т-ре устойчива модификация с гексагон. решеткой типа α-La (a = 0,3496 нм, c = 1,1331 нм), выше 1277 °С с кубич. гранецентрированной (a = 0,4382 нм), ΔH^0 перехода 3,3 кДж/моль. Для К. т. пл. 1358 °С, т. кип. 3110 °С; рентгеновская плотн. 13,51 г/см³; C_p^0 27 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{ва}$ 14 кДж/моль; S^0_{298} 71 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара: $\lg p$(мм рт. ст.) = $= (4{,}74 \pm 0.37) - (18060 \pm 690)/T$ (1170 2068 К); ферромагнетик с точкой Кюри 131 К.

По хим. св-вам К. во многом подобен лантаноидам и Am. С разб. к-тами образует соли Cm^{3+}, с H_2 при 200–250 °С – CmH_{2+x}. При прокаливании $Cm_2(C_2O_4)_3$ или $Cm(OH)_3$ на воздухе или в токе O_3 либо O_2 при 650 °С получают диоксид CmO_2 (см. табл.). При нагр. CmO_2 в высоком вакууме или в атмосфере H_2 получают сесквиоксид Cm_2O_3 с т. пл. 2270 °С: при 600 °С образуется кубич. модификация, при 900 °С – моноклинная, при 1615 °С – гексагональная.

Известны галогениды Cm(III), а также высшие фториды. Трифторид CmF_3 (т. пл. 1410 °С, плотн. 9,7 г/см³) получают действием газообразного HF на CmO_2 при 400–450 °С или осаждением фтористоводородной к-той из водного р-ра в виде гидрата с послед. обезвоживанием над P_2O_5. Тетрафторид CmF_4 получают фторированием CmF_3 фтором при 400 °С. Известны комплексные фториды и летучий CmF_6. Трихлорид $CmCl_3$ (плотн. 5,81 г/см³, $\Delta H^0_{обр}$ –970 кДж/моль) получают взаимод. газообразного HCl с CmO_2 при 400–500 °С. В паровой фазе $CmCl_3$ гидролизуется до оксихлорида CmOCl. Трибромид $CmBr_3$ и триодид CmI_3 получают из $CmCl_3$ при действии соотв. NH_4Br или NH_4I в токе H_2 при 400–450 °С. Известен также оксибромид CmOBr.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ КЮРИЯ

Соединение	Цвет	Сингония	Параметры, пм		
			a	*b*	*c*
CmO_2	Черный	Кубич.	0,5372	—	—
Cm_2O_3	Оливковый	То же	1,101	—	—
		Моноклинная	1,4282	0,3652	0,8900
		Гексагон.	0,380		0,600
CmF_3	Бесцв.	То же	0,6999	—	0,7179
CmF_4	Оливковый	Моноклинная	1,254	1,061	0,820
$CmCl_3$	Бесцв	Гексагон.	0,7374	—	0,4185
$CmBr_3$	То же	Орторомбич.	1,266	0,410	0,912
CmI_3	— » —	Гексагон.	0,744		2,040

Водные р-ры Cm(III) бесцветны, конц. р-ры – желтоватые, светятся бледно-голубым цветом в темноте. Стандартные окислит. потенциалы +3,18 В для Cm(IV)/Cm(III), +1,53 В для Cm(VI)/Cm(V); $\Delta H^0_{обр}$ иона Cm^{3+} для бесконечно разб. р-ра –611 кДж/моль. При окислении Cm^{3+} персульфатом калия при нагр. в присут. иеиасыщ. гетерополианионов образуется неустойчивый Cm^{4+}; Cm^{6+} (в виде CmO_2^{2+}) получен при β-распаде $^{242}AmO_2^+$ в твердом $K_3AmO_2(CO_3)_2$.

Получение. Изотопы К. образуются при облучении Pu и Am в ядерных реакторах. ^{242}Cm в больших кол-вах с малой примесью др. изотопов К. получают при облучении ^{241}Am тепловыми нейтронами. При облучении ^{242}Pu и ^{243}Am образуется смесь изотопов К. с мас. ч. 244–248; при малом интегральном потоке нейтронов получают сравнительно чистый ^{244}Cm, а при очень большом – ^{246}Cm. Миллиграммовые кол-ва ^{248}Cm можно выделить из старых образцов ^{252}Cf. Для выделения изотопов К. используют экстракцию, сорбцию и осаждение. Металлич. К. получают восстановлением CmF_3 парами Ba при 1275 °С или CmO_2 сплавом Mg–Zn в присут. флюса $MgCl_2$–MgF_2 при 900 °С.

Изотопы ^{242}Cm ($T_{1/2}$ 162,5 сут) и ^{244}Cm ($T_{1/2}$ 18,1 лет) используют в изотопных источниках тока (1 г ^{242}Cm выделяет 120 Вт тепловой энергии), для получения трансплутониевых элементов, чистого ^{238}Pu.

К. высокотоксичен; ПДК изотопов ^{242}Cm и ^{244}Cm в водоемах соотв. 44,4 и 14,4 Бк/л, в воздухе рабочих помещений $2{,}2 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}7 \cdot 10^{-7}$ Бк/л.

Впервые К. получен Г. Сиборгом, Р. Джеймсом и А. Гиорсо в 1944 при облучении ^{239}Pu ускоренными α-частицами. Первое чистое соед. К. выделено Л. Вернером и И. Пёрлменом в 1947, металлич. К. получен Дж. Уолменом и др. в 1951.

Лит. см. при ст. *Актиноиды*.

Б. Ф. Мясоедов.

Л

ЛАВАНДУЛО́Л (3-гидроксиметил-2,6-диметил-1,5-гептадиен) $CH_2{=}C(CH_3)CH(CH_2OH)CH_2CH{=}C(CH_3)_2$, мол. м. 154,25; бесцв. вязкая жидкость, обладающая запахом розы с травянистым оттенком, т. кип. 203 °С; d_4^{17} 0,8785; n_D^{17} 1,4683; $[\alpha]_D^{16}$ −10,2°, раств. в этаноле, не раств. в воде. По св-вам и запаху похож на изомерный *гераниол*, но не дает двойного соед. с $CaCl_2$. Ацетат Л. содержится в небольшом кол-ве в лавандовом и лавандиновом эфирных маслах. Синтетич. методы получения не имеют практич. значения. Л. и его ацетат используют в парфюмерии как душистые в-ва.

Л А Хейфиц

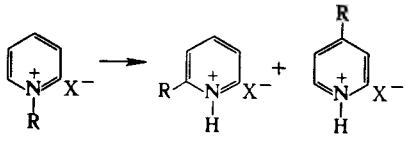
ЛА́ВЕСА ФА́ЗЫ, см. *Интерметаллиды*.

ЛАВСА́Н, см. *Полиэфирные волокна*.

ЛА́ДАН (от греч. ládanon) (олибанум), ароматич. смола, добываемая из млечного сока деревьев рода босвеллия (Boswellia), растущих в Вост Африке (Эфиопия, Сомали), на Аравийском п-ове и в Азии (Иран, Индия). Для получения Л. в стволе дерева весной делают глубокий надрез, из к-рого постепенно вытекает жидкий млечный сок, на воздухе затвердевающий в округлые зерна от светло-желтого до буро-красного цвета, обладающие характерным запахом. При растирании образуется порошок, частично р-римый в воде с образованием мутной слизеподобной эмульсии горького вкуса. Большая часть Л. раств. в этаноле. При нагр. Л. размягчается, распространяя при этом сильный приятный бальзамич. запах, горит сильным коптящим пламенем. Содержит смолы (50–60%), камеди (20–30%), горечи и минер. в-ва (6–8%), эфирные масла (3–7%). Применяют Л. для ароматич. курений в религиозных обрядах, как душистое в-во и фиксатор запаха (в виде спиртового настоя) в парфюмерии, а также для получения эфирного ладанного (олибанового) масла.

Л А Хейфиц

ЛА́ДЕНБУРГА РЕА́КЦИЯ (перегруппировка Ладенбурга), термич. изомеризация солей N-алкил(N-аралкил)пиридиния с образованием смеси солей 2- и 4-алкил(аралкил)пиридиния:



Р-цию осуществляют при 200–300 °С в среде пиридина или без него. При т-ре, превышающей 300 °С, происходит расщепление цикла. Обычно в Л р 2- и 4-замещенные пиридиния образуются в соотношении ~ 2:1; 3-замещенные производные получаются в незначительных кол-вах. Выход продуктов ок. 75%. Присутствие кислотных катализаторов способствует протеканию изомеризации в положение 2.

Изомеризация иодистого N-пропилпиридиния приводит к смеси солей изопропилпиридиния с преим. содержанием 2-изопропилпиридиния

В Л. р. вступают также производные хинолина и изохинолина. Р-ция открыта А. Ладенбургом в 1883.

Лит Брестер Дж Х., Эдиель Э Л., в кн Органические реакции, пер с англ., сб 7, М., 1956, с 177, Общая органическая химия, пер с англ., т 8, М., 1985, с 53–54

Г Л Мищенко

ЛА́ЗЕР (LASER, аббревиатура слов англ. фразы Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation – усиление света в результате вынужденного излучения), устройство, преобразующее разл. виды энергии (электрич., световую, хим., тепловую и др.) в энергию когерентного электромагн. излучения. В основе работы Л. лежит процесс вынужденного испускания электромагн. излучения (фотонов) атомами и др. квантовыми системами, находящимися в *возбужденных состояниях*. Так, атом, находящийся в состоянии 2 с энергией W_2, может перейти в состояние 1 с меньшей энергией W_1, испустив при этом фотон с частотой $\nu_{21} = (W_2 - W_1)/h$, где h – постоянная Планка (рис. 1). Излучат. переход может произойти как самопроизвольно (спонтанное испускание), так и под действием внеш. электромагн. излучения (вынужденное, или индуцированное, испускание). При спонтанном испускании частота ν фотона может отличаться от ν_{21} в нек-рых пределах $\Delta\nu_л$, т. к. в реальной квантовой системе энергетич. уровни не строго дискретны, а занимают нек-рые

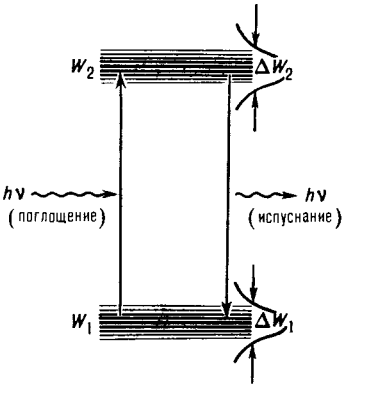


Рис 1 Энергетич уровни квантовой системы, используемой в качестве активной среды лазера ΔW_2 и ΔW_1 ширины энергетич. состояний W_2 и W_1, обычно определяемые по полуспаду плотности состояний Показаны переходы, соответствующие поглощению и испусканию фотона $h\nu$

интервалы энергии ΔW_2 и ΔW_1. Контур спектральной линии спонтанного излучения описывается плавной кривой $S(\nu, \nu_{21})$ (рис. 2); направление распространения излучения и фаза произвольны.

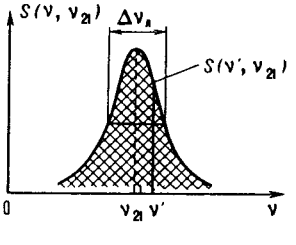


Рис 2 Спектральная линия активной среды лазера. $S(\nu', \nu_{21})$ – относит число спонтанно испущенных фотонов на частоте ν', ν_{21} – резонансная частота, $\Delta\nu_л$ – полуширина спектральной линии.

При вынужденном испускании фотоны неотличимы от внеш. фотонов, воздействующих на систему. В частности, если воздействующее излучение монохроматично (частота ν') и имеет определенное направление распространения, индуцир. излучение имеет ту же частоту ν' и то же направление распространения. Вероятность вынужденного испускания зависит от частоты ν' воздействующего излучения: она пропорциональна фактору $S(\nu', \nu_{21})$ и имеет значение тем большее, чем ближе ν' к резонансной частоте ν_{21}. Важным является то обстоятельство, что вероятность вынужденного испускания пропорциональна интенсивности воздействующей волны (плотности фотонов).

При обратном переходе $1 \to 2$ происходит поглощение фотона атомом на той же частоте ν_{12}, вероятность к-рого также пропорциональна плотности фотонов воздействующей волны и фактору $S(\nu, \nu_{12})$. Поэтому преобладание вынужденного испускания над поглощением возможно лишь при выполнении условия: $N_2/g_2 > N_1/g_1$, где N_2 и N_1 – населенности состояний 2 и 1 соотв. (числа атомов в

единице объема в-ва, находящихся на энергетич. уровнях 2 и 1), g_2 и g_1 - статистич. веса этих состояний. При термодинамич. равновесии всегда $N_2 g_2 < N_1/g_1$, поэтому условие $N_2/g_2 - N_1/g_1 > 0$, наз. инверсией населенности, м. б. обеспечено лишь в термодинамически неравновесной системе. Этого достигают накачкой - подводом к системе энергии и созданием термодинамически неравновесного распределения частиц по энергетич. уровням системы. В-во, в к-ром создана инверсия населенности, наз. активной средой (активным в-вом).

В Л. отдельные акты вынужденного испускания превращ. в генерацию когерентного электромагн. излучения благодаря положит. обратной связи, при к-рой один испущенный фотон многократно вызывает новые акты вынужденного испускания точно таких же фотонов. Первоисточником волны являются спонтанно испущенные фотоны, из к-рых наиб. число имеют резонансную частоту ν_{21}; под их воздействием начинается индуцир. испускание на той же частоте Постепенно фотоны с частотой ν_{21} станут доминировать над всеми остальными, т.е. система начнет излучать монохроматич. электромагн. волну.

Описанная обратная связь в Л. осуществляется с помощью резонатора. Простейший резонатор для излучения в оптич. диапазоне представляет собой два зеркала, между к-рыми помещается активная среда. Одно из зеркал делается частично прозрачным для выхода части излучения, используемого потребителем. Остальное излучение отражается от зеркала и вновь возвращается в активную среду, вызывая новые индуцир. переходы. В результате происходит увеличение интенсивности волны - усиление. Для того чтобы усиление в активной среде скомпенсировало отвод из резонатора части излученной энергии, значение инверсной разности населенностей $\Delta N = N_2/g_2 - N_1/g_1$ должно превышать определенное пороговое значение $\Delta N_{\text{п}}$, к-рое зависит от длины L активной среды между зеркалами, коэф. отражения r частично прозрачного зеркала и сечения σ резонансного квантового перехода согласно соотношению:

$$\Delta N_{\text{п}} = (1/\sigma L)\ln 1/r \qquad (1)$$

Как правило, в пределы $\Delta\nu_{\text{п}}$ спектральной линии активного в-ва может попадать неск. резонансных частот (резонансных мод) резонатора (рис. 3), главные из к-рых

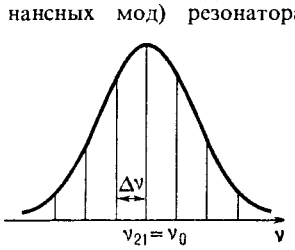


Рис 3 Спектральная линия активной среды лазера и моды (резонансные частоты) оптич резонатора

отделены друг от друга частотным интервалом $\Delta\nu = c/2L$, где c скорость света в активной среде. Поэтому Л. генерирует не одну частоту $\nu_0 \approx \nu_{21}$, а набор частот $\nu_j = \nu_0 + jc\,2L$ (j - целое число), к-рые определяют спектр лазерного излучения. С отстройкой частоты излучения от резонансного значения уменьшается вероятность индуцир. перехода и возрастает пороговая инверсная населенность.

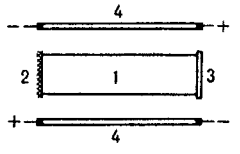


Рис 4 Простейшая схема лазера 1 активная среда, 2 - непрозрачное зеркало, 3 частично прозрачное зеркало, через которое осуществляется вывод генерируемого излучения, 4 система накачки (здесь - газоразрядные лампы)

Т. обр., Л., работающий как генератор когерентного излучения, должен состоять из трех компонентов (рис. 4): системы накачки - устройства, поставляющего энергию в Л. для переработки ее в когерентную волну; активной среды, к-рая вбирает в себя энергию накачки и переизлучает ее в виде когерентного излучения, и резонатора, осуществляющего обратную связь Л. может работать и как усилитель когерентного излучения. В этом случае обратная связь не обязательна, волна просто распространяется по активной среде, увеличивая свою мощность (энергию).

Размножение фотонов в резонаторе Л. и выход части из них через полупрозрачное зеркало можно рассматривать как разветвленную цепную р-цию рождения фотонов при индуцир. переходах и их адсорбцию на пов-сти зеркала Z с коэффициентом $(1 - r)$ при каждом столкновении:

$$A^* + nh\nu \overset{B}{\rightleftarrows} A + (n+1)h\nu, \qquad (2)$$

$$nh\nu + Z \xrightarrow{k_Z} r(nh\nu) + Z, \qquad (3)$$

где A^* и A - возбужденные частицы в состояниях, между к-рыми происходит квантовый переход, n - число частиц в единице объема резонатора. Если процесс накачки представить как превращ. A в A^* вследствие передачи энергии при столкновении с нек-рыми условными частицами Q:

$$A + Q \xrightarrow{k_Q} A^*, \qquad (4)$$

а релаксацию энергии возбуждения - как гибель возбужденных частиц A^* при столкновении с условными частицами M:

$$A^* + M \xrightarrow{k_M} A + M, \qquad (5)$$

то работу Л. можно описывать кинетич. ур-ниями как изменение за время t в резонаторе числа фотонов dn/dt и изменение за время t концентраций частиц $d[A^*]/dt$ и $d[A]/dt$:

$$\begin{gathered} dn/dt + k_Z n = B n([A^*]/g^* - [A]/g); \\ d[A^*]/dt + k_M[M][A^*] - B n([A^*]/g^* - [A]/g) = \\ = k_Q[Q][A]; \\ d[A]/dt - k_M[M][A^*] + B n([A^*]/g^* - [A]/g) = \\ = -k_Q[Q][A], \end{gathered} \qquad (6)$$

где g и g^* - статистич. веса соответствующих состояний; B, k_Z, k_Q и k_M - константы скорости процессов (2), (3), (4) и (5) соответственно. Их значения легко связать с сечением σ, параметрами резонатора L и r, св-вами активного в-ва, способом накачки; тогда ур-ния (6) выражают осн. энергетич. соотношения при генерации Л. когерентного излучения. Они позволяют применять для расчетов методы, разработанные для нелинейных хим. процессов (см. *Неравновесная химическая кинетика*).

Накачка Л. Создание в активном в-ве инверсии населенности производится разными способами. Чаще всего используют воздействие на в-во электромагн. излучения (оптич. накачка), электрич. разряда, пучка электронов с энергией от неск. десятков эВ до МэВ (электронный удар), высокотемпературный нагрев в-ва с послед. быстрым охлаждением (тепловая накачка), экзотермич. хим. р-ции в в-ве, инжекцию носителей заряда в область p-n-перехода в полупроводнике под действием электрич. поля. Рассмотрим нек-рые способы накачки.

Оптич. накачку осуществляют чаще всего с помощью газоразрядных ламп в импульсном или непрерывном режимах работы. Поскольку их излучение имеет широкий спектр, в качестве активной среды необходимо применять материалы с широкими полосами поглощения. Однако с ростом ширины спектральной линии уменьшается сечение σ и потому трудно достичь пороговых значений $\Delta N_{\text{п}}$, согласно (1). Задачу решают для разл. активных сред по-разному. Рассмотрим, напр., схему накачки рубинового Л., в к-ром для создания инверсной населенности используют энергетич. уровни иона Cr^{3+}, внедренного в решетку

корунда α-Al_2O_3 (рис. 5). В результате поглощения излучения $h\nu_{31}$ широкополосной газоразрядной лампы ионы Cr^{3+} переводятся из основного состояния 1 в возбужденное состояние 3, представляющее собой довольно широкую полосу энергетич. уровней. Затем сравнительно быстро происходит передача части энергии возбуждения решетке кристалла и безызлучат. переход Cr^{3+} в состояние 2, из к-рого самопроизвольный переход в основное состояние 1

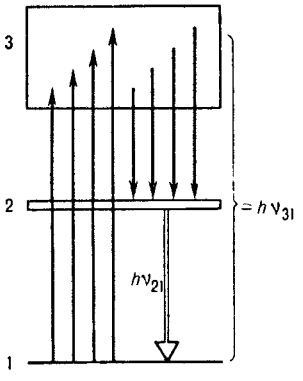


Рис. 5 Принципиальная схема энергетич уровней рубина Стрелками вверх указано поглощение энергии накачки $h\nu_{31}$, стрелками вниз – безызлучат. переходы Двойная линия лазерный переход на частоте ν_{21}

происходит сравнительно медленно (время жизни возбужденного состояния $\tau_{21} \sim 10^{-3}$ с). Инверсия населенности возникнет, если в состоянии 2 окажется более половины всех ионов Cr^{3+}. При концентрации N_2 ионов Cr^{3+} в кристалле порядка 10^{19} $см^{-3}$ это достигается, если энергия, поглощаемая за 1 с в 1 $см^3$ рубина (уд. мощность накачки), составляет $P_{уд} = h\nu_{31}N_2\tau_{21}^{-1} \gtrsim 10^3$ Вт/$см^3$. Сечение σ перехода $2 \to 1$ в рубине таково, что для генерации когерентного излучения на длине волны 0,69 мкм достаточно выполнения условия: $(N_2/g_2 - N_1/g_1) \approx 10^{17}$ $см^{-3}$ при длине кристалла ~ 10 см и коэффициенте $r \sim 90\%$. На практике применяют кристаллы рубина, представляющие собой цилиндрич. стержни длиной 10–30 см и диаметром ~ 1 см.

Аналогична схема накачки для Л. на основе стекол и иттрий-алюминиевого граната, активированных Nd, и нек-рых др. твердотельных Л., в к-рых для создания инверсной населенности используют энергетич. уровни примесных ионов. Оптич. накачку применяют также в Л. на красителях (жидкие активные среды) и ряде др.

Др. схема оптич. накачки основана на том, что при поглощении широкополосного спектра излучения происходит фотолиз молекул с появлением радикалов и возбужденных атомов, последние и образуют активную среду Л. Напр., при фотолизе молекулы C_3F_7I под действием УФ излучения с длиной волны 200–250 нм возникает возбужденный атом I в состоянии $^3P_{1/2}$:

$$C_3F_7I + h\nu_{УФ} \to C_3F_7 + I(^3P_{1/2})$$

При переходе атома I в состояние $^3P_{3/2}$ излучается фотон с длиной волны 1,315 мкм:

$$I(^3P_{1/2}) + nh\nu \to (n+1)h\nu + I(^3P_{3/2})$$

Электронный удар применяют в осн. для накачки газовых Л. Накачка основана на возбуждении атома при его соударении с электроном, обладающим достаточно большой кинетич. энергией. Напр., в He-Ne-Л. происходят след. процессы (рис. 6):

$$He(1^1S) + e \to He^* + e,$$
$$He(1^1S) + e \to He^+ + 2e,$$

где 1^1S – осн. состояние атома He, а He^* – одно из его возбужденных состояний. Релаксация энергии возбуждения и рекомбинация ионов с электронами протекают в этой системе таким образом, что возбужденные атомы He^* скапливаются на метастабильных уровнях 2^1S и 2^3S. Инверсная населенность получается при передаче энергии возбуждения от He к Ne, уровни к-рого $3S$ и $2S$ близки по энергии к 2^1S и 2^3S уровням He:

$$He(2^1S) + Ne(1S) \to He(1^1S) + Ne(3S)$$
$$He(2^3S) + Ne(1S) \to He(1^1S) + Ne(2S)$$

Переходы $3S \to 3P$, $3S \to 2P$ или $2S \to 2P$ в Ne используются для генерации когерентного излучения на длинах волн 3,39, 0,63 или 1,15 мкм соответственно.

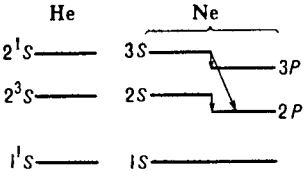


Рис 6 Схема электронных уровней He и Ne, используемых для накачки, He Ne-лазера электронным ударом в газовом разряде

Электронный удар применяют также для накачки CO_2- и CO-лазеров, Л. на парáх металлов, эксимерных (точнее, эксиплексных), а также нек-рых полупроводниковых Л.

Тепловая накачка Л. происходит при быстром охлаждении сильно нагретых газовых смесей. При надлежащем подборе компонентов смеси удается найти такие системы энергетич. уровней частиц, в к-рых нижележащие уровни «охлаждаются» (опустошаются) быстрее, чем вышележащие. Это приводит к образованию инверсной населенности. Практически наиб. удобный способ охлаждения – сверхзвуковое истечение газов через сопло; наиб. удачные активные среды – смеси N_2-CO_2-He и N_2-CO_2-H_2O. Л. с тепловой накачкой на этих активных средах наз. тепловыми газодинамич. Л.

О химической накачке см. *Лазеры химические.*

Инжекция носителей тока через p–n-переход – осн. способ накачки полупроводниковых Л. Активная среда представляет собой кристалл-полупроводник, состоящий из областей p- и n-типа (рис. 7). Между этими областями возникает контактная разность потенциалов, уравновешивающая потоки носителей из одной части в другую;

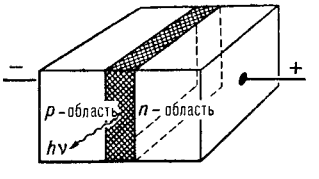


Рис 7 Инжекционный полупроводниковый лазер Область потенциального барьера (p-n-перехода) заштрихована (+) и (–)-контакты для приложения напряжения Лазерное излучение $h\nu$ направлено перпендикулярно плоскости рисунка (волнистая линия со стрелкой)

электрич. ток через контакт равен нулю. Если к образцу приложить электрич. напряжение, равное по величине контактной разности потенциалов, возникнут потоки носителей навстречу друг другу и их рекомбинация с испусканием фотонов. Зеркалами оптич. резонатора в таком Л. служат хорошо отполированные плоскопараллельные грани самого кристалла. Наиб. совершенные инжекционные Л. представляют собой более сложную структуру (гетероструктуру). Важная особенность инжекционных Л. – их миниатюрность; длина активной зоны обычно неск. мм, рабочая часть p–n-перехода имеет размеры в направлении протекания тока ~ 1 мкм, поперечный размер – обычно 1 мм.

Типы Л. и их применение. Л. можно классифицировать по типу активной среды (твердотельные, в т. ч. полупроводниковые Л., газовые, Л. на жидких красителях и т. п.), по способу накачки или по др. признакам, однако ни одна из таких классификаций не является однозначной. По совокупности нек-рых признаков (тип среды, способ накачки, режим работы, мощность генерируемого излучения и др.) удобно выделить след. Л.: 1. Твердотельные Л. на стеклах и

иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ-Л), активированных Nd (длина волны генерируемого излучения $\lambda = 1{,}06$ мкм), рубиновые Л ($\lambda = 0{,}69$ мкм) Используют оптич накачку с помощью газоразрядных ламп, возможна работа Л в импульсном и импульсно-периодич режимах (стекла и рубин, для ИАГ-Л возможен и непрерывный режим работы) Энергия, генерируемая в режиме одиночных импульсов длительностью до 10^{-3} с может достигать 10^3 Дж за импульс с одного стержня стекла активированного Nd Уникальные установки на этом материале могут генерировать до 100 кДж за импульс длительностью 10^{-9} с Мощность ИАГ-Л в непрерывном режиме может достигать сотен Вт 2 Электроразрядные Л низкого давления на смесях благородных газов (He Ne He–Xe и др) Маломощные системы, генерирующие излучение высокой монохроматичности и направленности Наиб применение получил He–Ne-Л ($\lambda = 0{,}628$ и 3,39 мкм) 3 Полупроводниковые Л Накачка инжекцией носителей тока через p–n переход или гетеропереход, а также облучением пов сти полупроводника электронным пучком Возможна и оптич накачка хотя широкого распространения полупроводниковые Л с оптич накачкой не получили Инжекционные Л миниатюрны имеют большой кпд, могут работать в импульсном и непрерывном режимах На основе твердых р-ров, напр системы Ga|In|Ar|Sb, можно получить излучение в дальнем, среднем и ближнем ИК диапазонах (длина волны от 0,6 до 6 мкм) Л с электронной накачкой генерируют излучение в ближнем ИК и во всем видимом диапазонах 4 N_2 CO_2 и N_2–CO-Л ($\lambda = 9$–11 мкм для CO_2 и 5 6 мкм для CO) Накачка электрич разрядом, практически достижимая мощность излучения в непрерывном режиме – более десятка кВт, возможны также импульсный и импульсно периодич режимы работы 5 Ионный аргоновый Л непрерывного действия ($\lambda = 488$ и 514 мкм) Накачка электрич разрядом, мощностью до неск десятков Вт 6 Л на парах металлов (Cu, Cd, Se, Sn и др) в смеси с He Накачка электрич разрядом Наиб перспективен медный Л ($\lambda = 510$ нм), режимы работы импульсно-периодич и непрерывный, мощность излучения – десятки Вт 7 Эксимерные Л на смеси благородных газов с фтором, хлором, фторидами Накачка сильноточным электронным пучком или поперечным электрич разрядом Генерирует излучение в УФ диапазоне, режим работы импульсный 8 Фотодиссоциационные Л Наиб распространение получил иодный Л ($\lambda = 1{,}315$ мкм), работающий в режиме мощных одиночных импульсов 9 Л на жидких красителях, накачка оптическая с помощью газоразрядных ламп или Л др типов Главное преимущество перед др типами Л возможность плавной перестройки частоты в широком диапазоне 10 Хим Л со смесью газов в качестве активной среды Генерируется излучение широкого спектра в ближнем ИК диапазоне Осн преимущество – возможность получения непрерывного излучения больших мощностей (сотни кВт) и энергий в импульсе (десятки кДж) 11 Газодинамич Л с тепловой накачкой Осн рабочая смесь – N_2 CO_2 – He или N_2 CO_2 – H_2O излучающая молекула – колебательно возбужденный CO_2, возможно получение мощностей излучения порядка сотен кВт Разработаны Л с излучающими молекулами CO, CS_2, N_2O 12 Л на своб электронах Перспективная система, широко обсуждаемая в литературе, практически используемых систем в оптич диапазоне пока нет 13 Л рентгеновского диапазона Пока разработаны только лаб варианты с генерированием излучения $\lambda \approx 20$ нм 14 Гамма-лазеры на ядерных переходах пока не осуществлены

Применение Л чрезвычайно широко и определяется св-вами генерируемого излучения Так, большая частота (в сравнении с радиодиапазоном) и высокая монохроматичность излучения обеспечивают возможность передачи на большие расстояния по световодам больших объемов информации Предполагается, что лазерно-волоконная связь станет в ближайшем будущем доминирующей

Используют в осн полупроводниковые Л На высокой когерентности лазерного излучения основано применение Л для получения объемных изображений (голография) Большие мощности излучения в непрерывном и импульсно-периодич режимах и возможность фокусировки лазерного луча в пятно требуемого размера обусловливают использование Л для резки и сварки материалов, обработки и закалки пов-сти Используют в осн твердотельные Л на люминесцирующих средах, газовые Л высокого давления (N_2–CO_2 и N_2–CO), газодинамич Л с тепловой накачкой

Быстро расширяется применение Л в медицине, гл обр в офтальмологии (для приварки сетчатки глаза и при др операциях), в хирургии – в качестве скальпеля, что особенно эффективно при операциях на кровенасыщенных органах, для стерилизации ран, для эндоскопии внутр органов и остановки внутр кровотечений Используют в осн Л рубиновые, аргоновые, на парах меди, иттрий-алюминиевом гранате, N_2 CO_2

В метрологии Л используют для создания единого оптич стандарта длины времени В частности, с помощью спец образом стабилизированного по частоте He Ne Л удалось на два порядка улучшить точность измерения длины по сравнению с криптоновым эталоном Применяют Л для управления хим и биол процессами (см *Лазерная химия*), для зондирования атмосферы, в вычислит технике для записи и считывания информации, в быту – в звуко- и видеовоспроизводящих устройствах высокого качества

Революционизирующее влияние оказало применение Л в разл областях науки На принципиально новую основу поставлена спектроскопия (см *Лазерная спектроскопия*), появились новые области науки и техники нелинейная оптика, оптоэлектроника, интегральная оптика Разрабатываются способы *изотопов разделения* с использованием Л на красителях, N_2–CO_2-Л и ряда других, системы для проведения экспериментов по лазерному термоядерному синтезу (ЛТС)

Лит Квантовая электроника М 1969 (сер Маленькая энциклопедия) Справочник по лазерам под ред А М Прохорова пер с англ М 1978 О'Шиа Д Коллен Р Родс У Лазерная техника пер с англ М 1980

А Н Ораевский

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, раздел оптич спектроскопии, изучающий полученные с помощью лазера спектры испускания, поглощения, рассеяния Л с позволяет исследовать в-ва на атомно-мол уровне с высокой чувствительностью, избирательностью, спектральным и временным разрешением

В зависимости от типа взаимод света с исследуемым в вом, методы Л с подразделяют на линейные, основанные на одноквантовом линейном взаимод, и нелинейные, основанные на нелинейном одноквантовом или многоквантовом взаимодействии

В спектральных приборах используют лазеры с перестраиваемой частотой – от далекой ИК области до вакуумного УФ, что обеспечивает возбуждение почти любых квантовых переходов атомов и молекул Перестраиваемые лазеры с узкой полосой излучения, в частности, инжекц лазеры в ИК области и лазеры на красителях в видимой области (а в сочетании с нелинейным преобразованием частоты – в ближней УФ и ближней ИК областях) дают возможность измерять истинную форму спектра поглощения образца без к-л влияния спектрального инструмента Использование перестраиваемых лазеров повышает чувствительность всех известных методов спектроскопии (абсорбционных, флуоресценции и т д) как для атомов, так и для молекул На основе таких лазеров были разработаны принципиально новые высокочувствит методы *внутрирезонаторной лазерной спектроскопии*, когерентного антистоксова комбинац рассеяния (см *Комбинационного рассеяния спектроскопия*), резонансной фотоионизационной Л с Последний метод основан на резонансном возбуждении частицы импульсным лазерным излучением, частота к рого точно настроена на частоту резонансного перехода, и последующей ионизации возбужденной частицы путем поглощения одного или неск

фотонов из дополнит. лазерного импульса. При достаточной интенсивности лазерных импульсов эффективность резонансной фотоионизации близка к 100%, такова же эффективность регистрации иона электронным умножителем. Это обеспечивает высокую чувствительность метода и возможность детектирования следов элементов в образцах на уровне $10^{-10}-10^{-12}$% в обычных экспериментах, а в специальных на уровне одиночных частиц.

Высокая интенсивность излучения позволяет осуществлять нелинейное взаимод. света с атомами и молекулами, за счет чего значит. часть частиц м. б. переведена в возбужденное состояние, а также становятся вероятными запрещенные одноквантовые и многоквантовые резонансные переходы между уровнями атомов и молекул, ненаблюдаемые при слабой интенсивности света.

Короткая (управляемая) длительность излучения позволяет возбуждать высоколежащие уровни энергии за времена короче времени релаксации любого квантового состояния. С использованием лазеров ультракоротких (пикосекундных и фемтосекундных) импульсов разработаны методы спектроскопии с временны́м разрешением до 10^{-14} с. Эти методы обеспечивают излучение первичных фотофиз. и фотохим. процессов с участием возбужденных молекул, исследование короткоживущих частиц (радикалов, комплексов и т. д.).

Высокая монохроматичность лазерного излучения обеспечивает измерение спектров с почти любым необходимым спектральным разрешением и, кроме того, позволяет избирательно возбуждать атомы и молекулы одного вида в смеси, оставляя молекулы др. видов невозбужденными, что особенно важно для аналит. применений.

С помощью импульсов направленного лазерного излучения можно исследовать спектры флуоресценции и рассеяния в удаленной области, напр. в верх. атмосфере, и получать информацию о ее составе. Этот принцип используется в методах дистанц. лазерной спектроскопии, разрабатываемых для контроля окружающей среды.

При фокусировке лазерного света на малую площадь с размерами (в пределе) порядка длины световой волны можно получить большие интенсивности, обеспечивающие быстрый нагрев и испарение локальной области. Это св-во лазера легло в основу микроспектрального эмиссионного анализа атомов и локального масс-спектрального анализа молекул.

С точки зрения путей релаксации энергии возбужденных частиц и, соотв., методов детектирования, различают след. методы Л. с.: 1) абсорбционно-трансмиссионные, основанные на измерении спектра пропускания образца (нечувствительны к судьбе возбужденных частиц); 2) опто-калориметрич. (опто-термич., опто-акустич. и т. д.), основанные на непосредственном измерении поглощенной в образце энергии; при этом необходима релаксация части энергии возбуждения в тепло (безызлучат. релаксация); 3) флуоресцентный, основанный на измерении интенсивности флуоресценции как ф-ции длины волны возбуждающего лазера (излучат. релаксация); 4) опто-гальванич., в к-ром возбуждение частиц регистрируют по изменению проводимости, и фотоионизационные – по появлению заряженных частиц.

Приборы, применяемые в Л. с., принципиально отличаются от обычных спектральных приборов. В приборах, использующих лазеры с перестраиваемой частотой, отпадает необходимость в разложении излучения в спектр с помощью диспергирующих элементов (призм, дифракц. решеток), являющихся осн. частью обычных спектральных приборов. Иногда в Л. с. применяют приборы, в к-рых излучение разлагается в спектр с помощью нелинейных кристаллов.

Л. с. применяют для исследования кинетики и механизма р-ции (в т. ч. фотохим.), точного измерения мол. постоянных (напр., моментов инерции), избират. определения ультрамалых кол-в в-ва и т. д. Спектры многоступенчатого лазерного возбуждения обладают большей избирательностью, чем обычные спектры поглощения, хорошо комбинируются с хроматографией, масс-спектрометрией и т. д.

Лит Жаров В П, Летохов В. С, Лазерная оптико-акустическая спектроскопия, М, 1984, Демтрёдер В, Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента, пер с англ, М, 1985, Лазерная аналитическая спектроскопия, под ред В С Летохова, М, 1986, Летохов В. С., Лазерная фотоионизационная спектроскопия, М, 1987. *В. С. Летохов*

ЛА́ЗЕРНАЯ ХИ́МИЯ, изучает хим. процессы, стимулируемые лазерным излучением, в к-рых решающую роль играют специфич. св-ва лазерного излучения. Так, высокая монохроматичность лазерного излучения позволяет селективно возбуждать молекулы одного вида, при этом молекулы др. видов остаются невозбужденными. При этом селективность возбуждения ограничена лишь степенью перекрывания полос в спектре поглощения в-ва. Подбирая частоту возбуждения, удается не только осуществлять избират. активацию молекул, но и менять глубину проникновения излучения в зону р-ции. Использование импульсов излучения малой длительности позволяет в принципе снять ограничение селективности, связанное с обменом энергией между разл. молекулами или между разл. хим. связями в одной молекуле. Большая интенсивность лазерного излучения дает возможность получать возбужденные молекулы или радикалы в высоких концентрациях. Наконец, возможность фокусировки лазерного излучения позволяет вводить энергию локально, в определенную область объема, занимаемого реагирующей смесью.

Лазерное воздействие на хим. р-ции м. б. тепловым и фотохимическим. При тепловом воздействии реагирующая смесь только нагревается, энергия распределяется равномерно по всем степеням свободы реагирующих молекул. Преимущество лазерного нагрева – возможность вводить энергию в нужное место реакц. объема и за очень короткое время, а также избегать нежелат. контакта реагентов с нагреваемой пов-стью реактора. Локальный нагрев реагентов при этом может достигать тысяч градусов, что крайне трудно при др. способах нагрева.

Хим. р-ция часто представляет собой нелинейный процесс, имеющий сложное пространственно-временное поведение и описываемый нелинейными дифференциальными ур-ниями с бифуркационными параметрами. Таким параметром м. б. т-ра или параметр, характеризующий распределение тепла в реагирующем объеме. Воздействие лазерного излучения на реагирующую смесь вблизи точек бифуркации позволяет резко изменять режим теплового хим. процесса при малых затратах лазерной энергии (см. *Неравновесная химическая кинетика*).

Фотохим. воздействие лазерного излучения дает возможность достигать концентраций возбужденных молекул или радикалов, намного превышающих равновесное значение при данной т-ре. Из-за большой интенсивности излучения осуществляется многоквантовое возбуждение, при к-ром в одном элементарном акте возбуждения поглощается одновременно неск. квантов излучения (см. *Многофотонные процессы*). Т. обр., можно получать молекулы в высоковозбужденных состояниях с помощью широко доступных лазеров видимого и ближнего УФ диапазонов и повысить избирательность возбуждения, т. к. в далеком УФ диапазоне полосы поглощения мн. молекул сильно перекрываются.

Наиб. специфично фотохим. действие лазерного излучения в ИК области, поскольку создать в этой области длин волн источники некогерентного излучения, сравнимые по мощности с лазерами и позволяющие осуществлять фотолиз, практически невозможно. Под действием лазерного ИК излучения стимулирование хим. процессов в газах происходит путем резонансного возбуждения колебат. степеней свободы молекул. Подбором условий (давление газа, интенсивность и частота лазерного излучения) удается достичь высокой сверхравновесной концентрации колебательно возбужденных молекул и осуществить их диссоциацию (фрагментацию). Достаточно коротким ($\leqslant 10^{7}$ с) и интенсивным ($\geqslant 10^{7} \div 10^{9}$ Вт/см^2) импульсом излучения при малом давлении (доли мм рт. ст.) оказывается возможным возбудить и фрагментировать молекулы за времена более короткие, чем время межмол. обмена энергией при их столкновениях.

Важным является то, что при этом достигается высокая межмол. селективность. Достигаемая селективность активации м. б. использована для лазерного *изотопов разделения* и получения особо чистых в-в. Предполагается, что с помощью лазерного ИК излучения окажется возможной и внутримолекулярная селективность активации молекул по заранее обусловленной хим. связи (или группе связей). Препятствием на пути к этому является быстрый обмен энергией между разл. типами колебаний, резко ускоряющийся при увеличении колебат. энергии.

Фотохим. действие лазерного излучения в видимом и УФ диапазонах менее специфично, чем в ИК области, тем не менее благодаря большой интенсивности излучения оно используется для возбуждения молекул в высоколежащие электронные уровни энергии и ионизации, к-рая происходит в результате поглощения неск. фотонов в одном элементарном акте р-ции. Это позволяет отказаться от использования коротковолнового излучения обычных источников, заменив его сравнительно длинноволновым лазерным излучением.

Лазерное излучение используют для стимулирования р-ций в твердых телах, в частности при создании больших интегральных схем в микроэлектронике. Соответствующие р-ции м. б. и чисто тепловыми, и фотохимическими. Решающий фактор – возможность острой фокусировки лазерного излучения и гибкого управления им.

В биохимии лазеры применяют для воздействия на разл. компоненты макромолекул, напр. на остатки аминокислот белков. Лазерное излучение также влияет на ферментативные р-ции, коагуляцию крови, иммунную активность антител и др. процессы, в к-рых существенны процессы изменения конформации белковых макромолекул. Поскольку это требует меньшей энергии, чем энергия хим. связи, такое воздействие возможно при сравнительно малых дозах лазерного облучения.

Применение лазерного излучения в химии наиб. эффективно для процессов, связанных с получением дорогостоящих продуктов и изделий (разделение изотопов, создание интегральных схем для микроэлектроники, синтез особо чистых в-в и реактивов, потребляемых в небольших кол-вах). Использование лазеров в крупнотоннажных произ-вах, по-видимому, пойдет по пути инициирования технол. процессов, базирующихся на цепных р-циях. При длине цепи ν каждый химически активный центр, созданный лазерным излучением, даст ν молекул продукта. Тогда энергетич. стоимость продукта оказывается равной $Q\eta^{-1}\nu^{-1}$, где Q – затраты лазерной энергии на создание активной молекулы или радикала, η – кпд лазера. При большой длине цепи ($\sim 10^3 - 10^4$) стоимость лазерной энергии перестает быть решающим фактором даже для крупнотоннажного произ-ва.

Лит. Летохов В. С., Селективное действие лазерного излучения на вещество, «Успехи физ. наук», 1978, т. 125, в. 1, с. 57-96; Справочник по лазерам, под ред. А. М. Прохорова, пер. с англ., т. 1-2, М., 1978. *А. Н. Ораевский.*

ЛА́ЗЕРНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ, в-ва, используемые в качестве активных сред *лазеров*. Осн. Л. м. – диэлектрич. кристаллы и стекла, полупроводниковые кристаллы, газы, неорг. жидкости и р-ры красителей.

Диэлектрич. кристаллы и стекла – активные среды твердотельных лазеров. Излучение в них генерируется в результате переходов между энергетич. уровнями, как правило, примесных активных ионов (ионы РЗЭ и переходных металлов; чаще всего Nd^{3+}) и т. наз. центров окраски (напр., F-центры в кристаллах нек-рых фторидов). Среди наиб. известных лазерных кристаллов $Y_3Al_5O_{12}-Nd^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}-Er^{3+}$, $YAlO_3-Nd^{3+}$, $KGd(WO_4)_2-Nd^{3+}$, $LiYF_4-Nd^{3+}$, $BeAl_2O_4-Cr^{3+}$, $Al_2O_3-Cr^{3+}$, $Cd_3Se_2Ga_3O_{12}-Cr^{3+}-Nd^{3+}$. Кристаллы $Y_3Al_5O_{12}-Nd^{3+}$ по совокупности эксплуатац. св-в превосходят др. неодимовые Л. м.

Среди стекол широкое практич. применение нашли многокомпонентные стекла на силикатной и фосфатной основе, содержащие ионы Nd^{3+}. Концентрация активных ионов в кристаллах и стеклах обычно составляет 1–2% по массе, что соответствует наличию 10^{20} частиц в 1 $см^3$; в нек-рых матрицах (напр., кристаллы $Nd_xLa_{1-x}P_5O_{14}$, неодимовые фосфатные стекла) концентрация активных ионов может достигать 10–15% по массе, т. е. более 10^{21} частиц в 1 $см^3$. Столь высокая плотность активных частиц позволяет получать значит. мощность генерации с единичного объема Л. м.

Кристаллы для лазеров выращивают преим. путем направленной кристаллизации из расплавов (напр., по методу Чохральского); стекла варят в керамич. и платиновых сосудах. Кол-во посторонних примесей в исходных в-вах не должно превышать $10^{-3}-10^{-4}$% по массе.

На диэлектрич. кристаллах и стеклах созданы лазеры, работающие в разл. режимах и излучающие преим. в диапазоне длин волн 1–3 мкм. Их мощности генерации достигают 1 кВт в непрерывном режиме (кристаллы $Y_3Al_5O_{12}-Nd^{3+}$), 10^{13} Вт в импульсном режиме при длительности импульса 1 нс (стекло с Nd^{3+}); кпд 1–5%. Осн. недостатки этого типа Л. м. – сложность выращивания кристаллов больших размеров и высокого оптич. качества, низкая теплопроводность и невысокие мех. св-ва стекол, что препятствует созданию лазеров на стекле, работающих в непрерывном или периодич. режиме при большой средней мощности накачки.

Полупроводниковые кристаллы – активные среды полупроводниковых лазеров. Излучение в них генерируется в результате переходов между энергетич. уровнями зоны проводимости и валентной зоны. Используют полупроводники типа $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$, $A^{IV}B^{VI}$. Активные элементы изготовляют из монокристаллов (напр., CdS, GaAs, InAs, PbS), содержащих в своем объеме области, для к-рых характерен электронно-дырочный переход (p-n-переход), и из кристаллич. гетероструктур, образованных чередованием кристаллич. слоев, различающихся по хим. составу, но имеющих одинаковый период кристаллич. решетки. Наиб. распространены гетероструктуры, образованные слоями полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ на основе арсенидов, фосфидов, антимонидов Ga и Al и их твердых р-ров. Гетероструктуры получают также на основе многокомпонентных (тройных и более) твердых р-ров замещения (напр., $Al_xGa_{1-x}As$), в к-рых при изменении состава в широких пределах период решетки не меняется. Полупроводниковые монокристаллы получают из особо чистых исходных в-в кристаллизацией из расплавов (метод Чохральского, горизонтально направленная или зонная кристаллизация в контейнере, бестигельная зонная плавка) и эпитаксиальным выращиванием тонких кристаллич. слоев при кристаллизации из газовой фазы или расплавов твердых р-ров. Необходимые характеристики достигаются введением примесей в расплав или методом ионного внедрения примесных атомов. В качестве легирующих примесей используют, напр., элементы II (Zn, Cd, Mg; акцепторы электронов), IV, VI (Sn, Te, Se, S; доноры) групп. Благодаря разнообразию полупроводниковых кристаллов созданы лазеры, излучающие в диапазоне длин волн 0,3–30 мкм, обладающие малой инерционностью ($\sim 10^{-9}$ с) и высоким кпд (до 50%), работающие как в импульсном, так и в непрерывном режиме (мощности 10^5 Вт при длительности импульса 3 нс и 10 Вт соответственно). Лучевая прочность полупроводниковых Л. м. ограничивает выходную мощность лазеров.

Газы используются как активные среды разл. газовых лазеров. Активными частицами в них м. б. нейтральные атомы (He, Cu, I), устойчивые молекулы (CO_2, CO, N_2, HF), эксимерные молекулы (Ar_2, Kr_2, ArF, KrF), ионы инертных газов (Ar^{2+}, Ar^{3+}, Kr^{2+}, Kr^{3+}, Ne^{2+}, Ne^{3+}), пары́ металлов (Cu^+, Cd^{2+}). Малая плотность газов ограничивает плотность активных частиц величиной $10^{15}-10^{16}$ $см^{-3}$, в связи с чем энергосъем с единичного объема газовой активной среды невелик.

В одних случаях активной средой являются исходные газы или газовые смеси (напр., CO; смесь He – Ne, в к-рой активными частицами служат атомы Ne, смеси CO_2 с N_2 и пара́ми H_2O или He, в к-рых активные частицы – молекулы CO_2), в других – приготовление активной среды происходит в процессе работы лазера, напр. при ионизации нейтральных атомов инертных газов (лазеры на ионизир. газах), обра-

зовании возбужденных атомов, радикалов и молекул в результате инициир. хим. р-ций (*лазеры химические*), образовании эксимерных молекул (эксимерные лазеры), испарении металлов (лазеры на парáх металлов).

Вследствие разнообразия активных газовых сред созданы лазеры, перекрывающие диапазон длин волн от вакуумной УФ области до субмиллиметровых. Мощности генерации составляют 10^5 Вт в непрерывном режиме (газодинамич. CO_2-лазер) и 10^{11} Вт в импульсном режиме при длительности импульса 20 нс (хим. HF-лазер). Лазеры на нейтральных атомах, ионизованных газах и парáх металлов имеют кпд ~ 0,1%, кпд газодинамич. лазеров ~ 1%, кпд мол. лазеров может достигать 25%. Благодаря большой однородности активных газовых сред расходимость лазерного излучения очень незначительна и близка к дифракц. пределу.

Неорг. жидкости и р-ры красителей – активные среды жидкостных лазеров. Наиб. часто применяют активные неорг. жидкости на основе $POCl_3-SnCl_4$, $SeOCl_2$ и $SOCl_2$ с примесью ионов Nd^{3+}. Генерационными переходами в них являются переходы между уровнями энергии ионов Nd^{3+} (10^{20} частиц в 1 $см^3$) и молекулами красителей. В лазерах на $POCl_3-SnCl_4$ (или $ZrCl_4$) – Nd^{3+} достигнута импульсная мощность генерации 10^{10} Вт при длительности импульса 20 нс, кпд – неск. %.

В лазерах на красителях применяют ксантеновые, метиновые, оксазиновые красители, производные оксазола и диазола, кумарины и фталимиды. Р-рители – спирты, глицерин, H_2SO_4, вода и др. В пределах широких полос излучения красителей возможна плавная перестройка частоты генерации. Лазеры на красителях излучают в диапазоне длин волн 0,34-1,1 мкм; при лазерной накачке в непрерывном режиме генерации достигнута выходная мощность 20 Вт, в импульсном режиме - 10^8 Вт при длительности импульса 10 нс. Потенциальное преимущество жидкостей перед др. Л. м. – сочетание высокой плотности активных частиц и высокой оптич. однородности в больших объемах.

Лит Справочник по лазерам, под ред А М Прохорова, пер с англ, т 1 2, М, 1978, Елисеев П Г, в сб Итоги науки и техники, сер Радиотехника, т 14, ч I, М, 1978, Алексеев Н Е, Гапонцев В И, Жаботинский М Е, Лазерные фосфатные стекла, М, 1980, Физика и спектроскопия лазерных кристаллов, М, 1986, Аникеев Ю Г, Жаботинский М Е, Кравченко В Б, Лазеры на неорганических жидкостях, М, 1986, Bennet W R, The physics of gas lasers, N Y, 1977 *Б И Денкер*

ЛАЗЕРЫ ХИМИЧЕСКИЕ, устройства для прямого преобразования энергии хим. р-ции в энергию когерентного электромагн. излучения. Инверсия населенности уровней обусловлена неравновесным распределением энергии хим. р-ции по степеням свободы молекул продукта. Для создания Л. х. используют р-ции, скорость к-рых превышает скорость установления равновесного распределения выделяющейся энергии. Как правило, это р-ции с участием химически активных атомов или радикалов Среди них особое место занимают цепные и разветвленные цепные р-ции, в к-рых химически активные центры (атомы и своб. радикалы) воспроизводятся (в разветвленных р-циях - размножаются) в ходе р-ции. Для создания нек-рого начального числа активных центров (инициирования цепной р-ции) необходимо затратить энергию. Поэтому чем больше длина цепи р-ции, тем большее кол-во хим. энергии переработается в лазерное излучение и тем меньшую роль будут играть затраты энергии на создание активных центров. При этом решающее значение имеет т. наз. хемолазерная длина цепи, определяемая как отношение скорости продолжения цепи к скорости релаксации возбужденных молекул, используемых для генерации когерентного излучения (но не к скорости гибели активных центров). Чем больше хемолазерная длина цепи, тем выше эффективность лазера по отношению к затратам энергии на инициирование р-ции.

Начальная концентрация активных центров м. б. создана с помощью нехим. видов энергии либо чисто хим. способом, напр. в результате термодиссоциации молекул газовой смеси, нагреваемой до высокой т-ры за счет энергии протекающей в ней хим. р-ции, или путем использования разветвленной цепной р-ции. На нехим. инициировании основана работа мощных Л. х. импульсного действия, в к-рых используют заранее приготовленную смесь газов при достаточно высоком давлении (напр., атмосферном). Такая смесь содержит значит. запас энергии, но химически стабильна. Из смесителя 1 (рис. 1) рабочая смесь поступает в

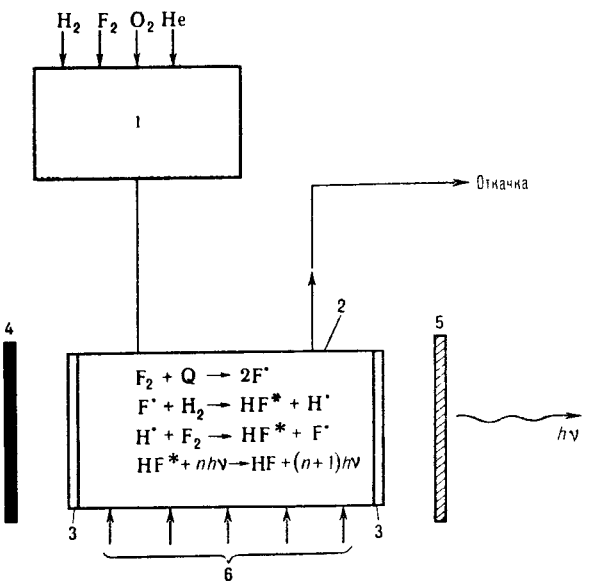


Рис 1 Схема фтор-водородного лазера с нехим инициированием 1 – смеситель, 2 активная зона (реактор), 3 окна для выхода излучения, 4 и 5 зеркала (непрозрачное и частично отражающее), 6 – инициирующий агент Q (УФ излучение или пучок электронов) Указаны основные процессы в реакторе, полный их набор включает десятки процессов, в т ч релаксацию и гибель активных центров

реактор 2, где под действием УФ облучения или пучка электронов (инициирующий агент) инициируется быстрая молекулярно-радикальная р-ция, высвобождающая запасенную в смеси энергию в виде короткого импульса когерентного излучеиия. При одной и той же степени инициирования чем больше хемолазерная длина цепи р-ции, тем выше энергия лазерного импульса. Наиб. употребительны смеси, содержащие молекулярные фтор и водород (дейтерий), стабилизированные кислородом. Эти смеси обладают наиб хемолазерной цепью. Генерирующими молекулами в них являются колебательно возбужденные HF* (DF*).

На рис. 2 представлена схема Л. х. с чисто химическим способом инициирования, работающего на основе нецепной

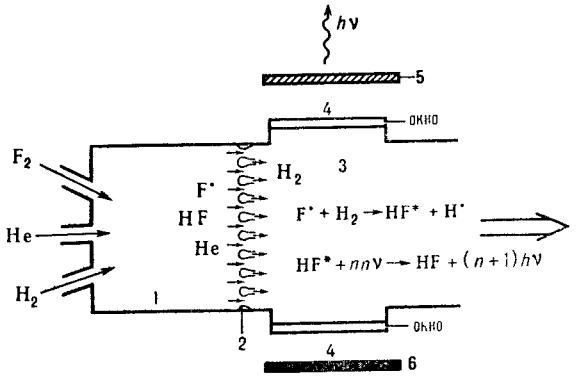


Рис 2 Схема фтор-водородного лазера с хим инициированием (термодиссоциацией), 1 камера сгорания, 2 сопловый блок, 3 активная зона (реактор), 4 - окна для выхода излучения, 5 и 6 зеркала

р-ции атомарного фтора с молекулярным водородом (или дейтерием). Активные центры атомы фтора – нарабатываются в камере сгорания в результате тепловой диссоциации избыточного F_2, к-рый одновременно служит окислителем горючего. В качестве горючего используют в-ва, осн. требование к к-рым состоит в том, чтобы продукты сгорания не тушили возбужденные молекулы, образующиеся в активной зоне и генерирующие лазерное излучение. Из камеры сгорания 1 атомарный фтор выпускается через сопловую решетку 2, в к-рой он разгоняется до сверхзвуковых скоростей и разбивается на мелкие струи для эффективного смешения с H_2, к-рый подается в активную зону лазера.

Р-ция между атомарными фтором и водородом приводит к образованию колебательно возбужденных молекул HF*, к-рые генерируют излучение с длиной волны в диапазоне 2,7 3,2 мкм. Замена водорода дейтерием дает возможность получить когерентное излучение в диапазоне длин волн 3,8 4,2 мкм. Высокая т-ра в камере сгорания (~1800 К) позволяет создать высокоскоростной сверхзвуковой поток реагентов, что увеличивает мощность лазера. Гелий выполняет роль газа-разбавителя, препятствующего катастрофич повышению т-ры в лазерной зоне, к-рое могло бы привести к срыву генерации и тепловому запиранию сверхзвукового потока.

При непрерывной подаче и откачке компонентов такие Л. х работают в непрерывном режиме. Решающим обстоятельством при их создании является разделение в пространстве процессов наработки химически активных центров и получения возбужденных частиц, генерирующих излучение. Высокотемпературную камеру сгорания можно заменить низкотемпературной, если использовать цепную р-цию фтора с дейтерием. Атомарный фтор для инициирования цепного процесса нарабатывается при низкотемпературной р-ции $NO^{\cdot} + F_2 \rightarrow F^{\cdot} + NOF$, начинающейся сразу при смешении их потоков. Истечение газов из камеры инициирования в лазерную зону происходит с дозвуковой скоростью, хотя возможны и сверхзвуковые варианты этого Л. х. Генерирующая молекула – CO_2, к-рая возбуждается путем передачи колебат. энергии от DF*. Возбужденная молекула CO_2 релаксирует медленнее, чем DF*, что обеспечивает большую химолазерную длину цепи. Замена дейтерия на водород приводит к снижению генерируемой мощности, т. к. HF* передает энергию CO_2 менее эффективно, чем DF*.

По своим мощностным и энергетич. показателям фторводородные Л х. импульсного и непрерывного действия пока не имеют равных. Среди др. типов Л. х. следует отметить кислород-иодный лазер, в к-ром генерирующая частица атомарный иод в состоянии $^3P_{1/2}$. Возбуждается он в это состояние путем передачи энергии от молекул O_2 в возбужденном синглетном состоянии $^1\Delta$, к-рые образуются при р-ции Cl_2 с водным р-ром H_2O_2 и NaOH. Образование атомарного иода из молекулярного происходит при р-ции:

$$2O_2(^1\Delta) + I_2 \rightarrow 2O_2(^1\Sigma) + 2I(^3P_{1/2})$$

Основные р-ции, приводящие к формированию активной среды и генерации когерентного излучения, следующие.

$$O_2(^1\Delta) + I(^3P_{3/2}) \rightarrow O_2(^3\Sigma) + I(^3P_{1/2});$$
$$I(^3P_{1/2}) + nh\nu \rightarrow I(^3P_{3/2}) + (n + 1)h\nu$$

Длина волны генерируемого когерентного излучения 1,315 мкм.

Среди др. типов Л х перспективны лазеры на основе разветвленной цепной р-ции горения CS_2; генерирующая молекула – колебательно-возбужденный CO* (длина волны лазерного излучения ~ 5 мкм); OH – CO_2-Л. х. на основе р-ции $H + O_3 \rightarrow OH^* + O_2$ Колебательно-возбужденный радикал OH* передает энергию молекуле CO_2, к-рая генерирует лазерное излучение с длиной волны ~ 10 мкм. Можно ожидать создания Л. х., излучающего в видимом диапазоне длин волн.

Л. х. широко применяют в научных экспериментах в хим. кинетике, *лазерной химии* и спектроскопии. Это обусловлено прежде всего тем, что в диапазоне длин волн, равных 3 4 мкм, нет других достаточно интенсивных источников когерентного излучения. Техн. применения Л. х. находятся в процессе разработки. Рассматриваются проекты использования мощных фтор-водородных и кислород-иодных Л. х. для управляемого термоядерного синтеза. Кислород-иодный Л. х., генерирующий излучение в ближнем ИК диапазоне, представляет интерес для обработки материалов.

Спектр излучения фтор-водородных и кислород-иодных Л. х. перекрывает диапазон поглощения огромного числа разл. молекул. Возможность генерации большого набора частот в одном лазерном импульсе делает эти Л. х. перспективными для создания систем диагностики и контроля состава газовых смесей, в т. ч. дистанционных локаторов состава и состояния атмосферы – лидаров. Не исключено, что Л. х., обладая большой энергией излучения на единицу массы расходуемых реагентов, окажутся полезными при развитии технологии в космосе (напр., лазерной сварки). В иностранной литературе обсуждаются военные применения Л. х.

Лит Химические лазеры, под ред Р Гросса и Дж Ботта, пер. с англ., М., 1980, Химические лазеры, под ред Н Г Басова, М., 1982, Басов Н Г., Ораевский А Н., Химические лазеры, в кн Наука и человечество, М., 1983, с 259 73

А Н Ораевский

ЛА́КИ (от нем. Lack; первоисточник санскр. laksa), р-ры *пленкообразователей* в орг. растворителях или воде. Могут содержать также пластификаторы, отвердители, сиккативы, матирующие в-ва, р-римые красители и др. добавки. Различают Л. полуфабрикатные (основа для приготовления эмалей, грунтовок, шпатлевок) и товарные, образующие при нанесении на подложку твердые прозрачные покрытия Классифицируют Л. по хим. природе пленкообразователя, напр. алкидные лаки (см. *Алкидные смолы*), *полиэфирные лаки, эфироцеллюлозные лаки*; по областям применения (мебельные, консервные, электроизоляционные и др.). Получают Л. растворением пленкообразователей в р-рителях или синтезом из мономеров в среде р-рителя, затем вводят необходимые добавки. Осн. показатели Л.– вязкость, содержание нелетучих компонентов, растекаемость по пов-сти («розлив»), скорость высыхания (отверждения). Наносят Л. на пов-сть изделия распылением, кистью, наливом, с помощью валковых машин и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*). Применяют для отделки дерева, металла, пластмассы, бумаги, ткани.

Лит Сорокин М Ф., Шодэ Л Г., Кочнова З А., Химия и технология пленкообразующих веществ, М., 1981

В Ю Эрман

ЛА́КИ ОСНОВНЫ́Е (фаналевые лаки), группа орг. пигментов – продуктов взаимод. гетерополикислот с основными красителями, преим. арилметановыми. Наиб. практич. значение имеют лаки на основе тетрамолибдооктавольфрамофосфорной к-ты $H_7[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]$, устойчивые к свету, нерастворимые в воде и маслах. Получают Л. о. действием на р-ры основных красителей р-рами гетерополикислот при 80– 100 °С. Состав лака зависит от т-ры, соотношения реагентов и др. факторов; в $H_7[P(W_2O_7)_4(Mo_2O_7)_2]$ катионами красителя обычно замещаются 4 атома водорода. Наиб. важны след. Л. о.: розовый (из родамина Ж), красный 4С (из родамина 4С), синий К (из основного синего К), фиолетовый (из основного фиолетового К) и зеленый (из основного ярко- зеленого). Они обладают высокой красящей способностью и чистотой тона, удовлетворительной устойчивостью к действию хим. реагентов и пластификаторов, более высокой светостойкостью, чем соответствующие арилметановые красители. Применяют Л. о. для произ-ва полиграфич. (гл. обр. типографских и офсетных) и художеств. красок, цветных карандашей, для окрашивания бумаги.

Для получения нек-рых Л. о., напр. синего 2К (из основного синего К) и фиолетового 2С (из основного фиолетового К), используют $Cu_2[Fe(CN)_6]$; такие лаки менее светостойки, но дешевле лаков на основе гетерополикислот. Их применяют для подцветки черных типографских красок.

Лит Химия синтетических красителей, под ред К Венкатарамана, пер с англ, т 5, Л, 1977, Чекалин М А, Пассет Б В, Иоффе Б А, Технология органических красителей и промежуточных продуктов, 2 изд., Л, 1980, Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд., М, 1984

Г. М Макаровская.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ, составы (преим жидкие или пастообразные), к-рые после нанесения тонким слоем на твердую подложку высыхают с образованием твердой пленки *лакокрасочного покрытия* К Л м относятся *лаки, краски грунтовки шпатлевки*

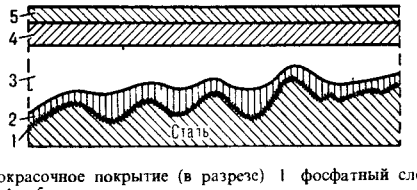
ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ, образуются в результате пленкообразования (высыхания, отверждения) лакокрасочных материалов, нанесенных на пов-сть (подложку) Осн назначение защита материалов от разрушения (напр, металлов – от коррозии, дерева от гниения) и декоративная отделка пов-сти По эксплуатац св-вам различают Л п атмосферо-, водо-, масло- и бензостойкие, химически стойкие, термостойкие, электроизоляционные, консервационные, а также спец назначения К последним относятся, напр, противообрастающие (препятствуют обрастанию подводных частей судов и гидротехн сооружений морскими микроорганизмами), светоотражающие, светящиеся (способны к люминесценции в видимой области спектра при облучении светом или радиоактивным излучением), термоиндикаторные (изменяют цвет или яркость свечения при определениой т-ре), огнезащитные, противошумные (звукоизолирующие) По внеш виду (степень глянца, волнистость пов-сти, наличие дефектов) Л п принято подразделять на 7 классов

Для получения Л п применяют разнообразные лакокрасочные материалы (ЛКМ), различающиеся по составу и хим природе *пленкообразователя* О ЛКМ на основе термопластичных пленкообразователей см, напр, *Битумные лаки, Эфироцеллюлозные лаки*, о ЛКМ на основе термореактивных пленкообразователей – *Полиэфирные лаки, Полиуретановые лаки* и др, к ЛКМ на основе масел относятся *олифы, масляные лаки, масляные краски*, к модифицированным маслами – алкидные лаки (см *Алкидные смолы*)

Используют Л п во всех отраслях народного хозяйства и в быту Мировое произ-во ЛКМ составляет ок 20 млн т/год (1985) Более 50% всех ЛКМ расходуется в машиностроении (из них 20% в автомобилестроении), 25% – в строит индустрии

В стр-ве для получения Л п (отделочные) применяют упрощенные технологии изготовления и нанесения ЛКМ гл обр на основе таких пленкообразователей, как казеин, водные дисперсии поливинилацетата, акрилатов или др, жидкое стекло

Большинство Л п получают нанесением ЛКМ в неск слоев (см рис) Толщина однослойных Л п колеблется в пределах 3–30 мкм (для тиксотропных ЛКМ – до 200 мкм), многослойных – до 300 мкм Для получения многослойных, напр защитных, покрытий наносят неск слоев разнородных ЛКМ (т наз комплексные Л п), при этом каждый слой выполняет определенную ф-цию ниж слой – грунт (получают нанесением *грунтовки*) обеспечивает адгезию комплексного покрытия к подложке, замедление электрохим корро-



Защитное лакокрасочное покрытие (в разрезе) 1 фосфатный слой 2 грунт 3 шпатлевка 4 и 5 слои эмали

зии металла, промежуточный – *шпатлевка* (чаще применяют «второй грунт», или т наз грунт-шпатлевку) выравнивание пов-сти (заполнение пор, мелких трещин и др дефектов), верхние, покровные, слои (эмали, иногда для повышения блеска последний слой – лак) придают декоративные и частично защитные св-ва При получении прозрачных покрытий лак наносят непосредственно на защищаемую пов-сть

Технол процесс получения комплексных Л п включает до неск десятков операций, связанных с подготовкой пов-сти, нанесением ЛКМ, их сушкой (отверждением) и промежут обработкой Выбор технол процесса зависит от типа ЛКМ и условий эксплуатации Л п, природы подложки (напр, сталь, Al, др металлы и сплавы, древесина, строит материалы), формы и габаритов окрашиваемого объекта

Качество подготовки окрашиваемой пов-сти в значит степени определяет адгезионную прочность Л п к подложке и его долговечность Подготовка металлич пов-стей заключается в их очистке ручным или механизир инструментом, пескоструйной либо дробеструйной обработкой или др, а также хим способами Последние включают 1) обезжиривание пов-сти, напр обработка водными р-рами NaOH, а также Na_2CO_3, Na_3PO_4 или их смесей, содержащими ПАВ и др добавки, орг р-рителями (напр, бензином, уайт-спиритом, три- или тетрахлорэтиленом) либо эмульсиями, состоящими из орг р-рителя и воды, 2) травление – удаление окалины, ржавчины и др продуктов коррозии с пов-сти (обычно после ее обезжиривания) действием, напр, в течение 20–30 мин 20%-ной H_2SO_4 (70–80 °С) или 18–20%-ной HCl (30–40 °С), содержащими 1–3% ингибитора кислотной коррозии, 3) нанесение конверсионных слоев (изменение природы пов-сти, используется при получении долговечных комплексных Л п) а) фосфатирование, к-рое заключается в образовании на пов-сти стали пленки нерастворимых в воде трехзамещенных ортофосфатов, напр $Zn_3(PO_4)_2$ $Fe_3(PO_4)_2$, в результате обработки металла водорастворимыми однозамещенными ортофосфатами Mn – Fe, Zn или Fe, напр $Mn(H_2PO_4)_2 - Fe(H_2PO_4)_2$, либо тонкого слоя $Fe_3(PO_4)_2$ при обработке стали р-ром NaH_2PO_4, б) оксидирование (чаще всего электрохим способом на аноде), 4) получение металлич подслоев – цинкование или кадмирование (обычно электрохим способом на катоде)

Обработку пов-сти хим методами обычно осуществляют окунанием или обливанием изделия рабочим р-ром в условиях механизир и автоматизир конвейерной окраски Хим методы обеспечивают высокое качество подготовки пов-сти, но сопряжены с послед промывкой водой и горячей сушкой пов-стей, а следовательно, с необходимостью очистки сточных вод

Методы нанесения жидких ЛКМ 1 Ручной – механизир нанесение ЛКМ с помощью системы валиков обычно на плоские изделия (листовой и рулонный прокат, полимерные пленки, щитовые элементы мебели, бумага, картон, металлич фольга)

3 Окунание в ванну, заполненную ЛКМ Традиционные (органоразбавляемые) ЛКМ удерживаются на пов-сти после извлечения изделия из ванны вследствие смачивания В случае водоразбавляемых ЛКМ обычно применяют окунание с электро-, хемо- и термоосаждением В соответствии со знаком заряда пов-сти окрашиваемого изделия различают ано- и катофоретич электроосаждение – частицы ЛКМ движутся в результате электрофореза к изделию, к-рое служит соотв анодом или катодом При катодном электроосаждении (не сопровождающемся окислением металла, как при осаждении на аноде) получают Л п, обладающие повыш коррозионной стойкостью Применение метода электроосаждения позволяет хорошо защитить от коррозии острые углы и кромки изделия, сварные швы, внутр полости, но нанести можно только один слой ЛКМ, т к первый слой, являющийся диэлектриком, препятствует электроосаждению второго Однако этот метод можно сочетать с предварит нанесением пористого осадка из суспензии др пленкообразователя, через такой слой возможно электроосаждение

При хемоосаждении используют ЛКМ дисперсионного типа, содержащие окислители, при их взаимод с металлич подложкой на ней создается высокая концентрация поливалентных ионов ($Me^0 \rightarrow Me^{+n}$), вызывающих коагуляцию приповерхностных слоев ЛКМ При термоосаждении осадок образуется на нагретой пов-сти, в этом случае в водно-

дисперсионный ЛКМ вводят спец. добавку ПАВ, теряющего р-римость при нагревании.

4. Струйный облив (налив) - окрашиваемые изделия проходят через «завесу» ЛКМ. Струйный облив применяют для окраски узлов и деталей разл. машин и оборудования, налив - для окраски плоских изделий (напр., листового металла, щитовых элементов мебели, фанеры).

Методы облива и окунания применяют для нанесения ЛКМ на изделия обтекаемой формы с гладкой пов-стью, окрашиваемые в один цвет со всех сторон. Для получения Л. п. равномерной толщины без подтеков и наплывов окрашенные изделия выдерживают в парáх р-рителя, поступающих из сушильной камеры.

5. Распыление: а) пневматическое - с помощью ручных или автоматич. пистолетообразных краскораспылителей, ЛКМ с т-рой от комнатной до 40-85 °С подается под давлением (200-600 кПа) очищенного воздуха; метод высокопроизводителен, обеспечивает хорошее качество Л. п. на пов-стях разл. формы; б) гидравлическое (безвоздушное), осуществляемое под давлением, создаваемым насосом (при 4-10 МПа в случае подогрева ЛКМ, при 10-25 МПа без подогрева); в) аэрозольное - из баллончиков, заполненных ЛКМ и пропеллентом; применяют при подкраске автомашин, мебели и др.

Существ. недостаток методов распыления - большие потери ЛКМ (в виде устойчивого аэрозоля, уносимого в вентиляцию, из-за оседания на стенах окрасочной камеры и в гидрофильтрах), достигающие 40% при пневмораспылении. С целью сокращения потерь (до 1-5%) используют распыление в электростатич. поле высокого напряжения (50-140 кВ): частицы ЛКМ в результате коронного разряда (от спец. электрода) или контактного заряжения (от распылителя) приобретают заряд (обычно отрицательный) и осаждаются на окрашиваемом изделии, служащем электродом противоположного знака. Этим методом наносят многослойные Л. п. на металлы и даже неметаллы, напр. на древесину с влажностью не менее 8%, пластмассы с токопроводящим покрытием.

Методы нанесения порошковых ЛКМ: насыпание (насеивание); напыление (с подогревом подложки и газопламенным или плазменным нагревом порошка, либо в электростатич. поле); нанесение в псевдоожиженном слое, напр. вихревом, вибрационном.

Мн. методы нанесения ЛКМ применяют при окраске изделий на конвейерных поточных линиях, что позволяет формировать Л. п. при повыш. т-рах, а это обеспечивает их высокие техн. св-ва.

Получают также т. наз. градиентные Л. п. путем одноразового нанесения (обычно распылением) ЛКМ, содержащих смеси дисперсий, порошков или р-ров термодинамически несовместимых пленкообразователей. Последние самопроизвольно расслаиваются при испарении общего р-рителя или при нагр. выше т-р текучести пленкообразователей. Вследствие избират. смачивания подложки один пленкообразователь обогащает поверхностные слои Л. п., второй - нижние (адгезионные). В результате возникает структура многослоевого (комплексного) Л. п.

Сушку (отверждение) нанесенных ЛКМ осуществляют при 15-25 °С (холодная, естеств. сушка) и при повыш. т-рах (горячая, «печная» сушка). Естеств. сушка возможна при использовании ЛКМ на основе быстровысыхающих термопластичных пленкообразователей (напр., перхлорвиниловых смол, нитратов целлюлозы) или пленкообразователей, имеющих ненасыщ. связи в молекулах, для к-рых отвердителями служат O_2 воздуха или влага, напр. алкидные смолы и полиуретаны соотв., а также при применении двухупаковочных ЛКМ (отвердитель в них добавляется перед нанесением). К последним относятся ЛКМ на основе, напр., эпоксидных смол, отверждаемых ди- и полиаминами.

Сушку ЛКМ в пром-сти осуществляют обычно при 80-160 °С, порошковых и нек-рых специальных ЛКМ - при 160-320 °С. В этих условиях ускоряется улетучивание р-рителя (обычно высококипящего) и происходит т. наз. термоотверждение реакционноспособных пленкообразователей, напр. алкидных, меламино-алкидных, феноло-формальд. смол. Наиб. распространенные методы термоотверждения - конвективный (изделие обогревается циркулирующим горячим воздухом), терморадиационный (источник обогрева - ИК излучение) и индуктивный (изделие помещается в переменное электромагн. поле). Для получения Л. п. на основе ненасыщ. олигомеров используют также отверждение под действием УФ излучения, ускоренных электронов (электронного пучка).

В процессе сушки протекают разл. физ.-хим. процессы, приводящие к формированию Л. п., напр. смачивание подложки, удаление орг. р-рителя и воды, полимеризация и (или) поликонденсация в случае реакционноспособных пленкообразователей с образованием *сетчатых полимеров* (см. также *Отверждение*). Формирование Л. п. из порошковых ЛКМ включает оплавление частиц пленкообразователя, слипание возникших капелек и смачивание ими подложки и иногда термоотверждение. Пленкообразование из воднодисперсионных ЛКМ завершается процессом аутогезии (слипания) полимерных частиц, протекающим выше т. наз. миним. т-ры пленкообразования, близкой к т-ре стеклования пленкообразователя. Формирование Л. п. из органодисперсионных ЛКМ происходит в результате коалесценции полимерных частиц, набухших в р-рителе или пластификаторе в условиях естеств. сушки, при кратковременном нагревании (напр., 3-10 с при 250-300 °С).

Промежуточная обработка Л. п.: 1) шлифование абразивными шкурками ниж. слоев Л. п. для удаления посторонних включений, придания матовости и улучшения адгезии между слоями; 2) полирование верх. слоя с использованием, напр., разл. паст для придания Л. п. зеркального блеска.

Пример технол. схемы окраски кузовов легковых автомобилей (перечислены последоват. операции): обезжиривание и фосфатирование пов-сти, сушка и охлаждение, грунтование электрофорезной грунтовкой, отверждение грунтовки (180 °С, 30 мин), охлаждение, нанесение шумоизолирующего, герметизирующего и ингибирующего составов, нанесение эпоксидной грунтовки двумя слоями, отверждение (150 °С, 20 мин), охлаждение, шлифование грунтовки, протирка кузова и обдув воздухом, нанесение двух слоев алкидно-меламиновой эмали, сушка (130-140 °С, 30 мин).

Свойства покрытий определяются составом ЛКМ (типом пленкообразователя, пигментом и др.), а также структурой покрытий. Наиб. важные физ.-мех. характеристики Л. п. - адгезионная прочность к подложке (см. *Адгезия*), твердость, прочность при изгибе и ударе. Кроме того, Л. п. оцениваются на влагонепроницаемость, атмосферостойкость, химстойкость и др. защитные св-ва, комплекс декоративных св-в, напр. прозрачность или укрывистость (непрозрачность), интенсивность и чистота цвета, степень блеска.

Укрывистость достигается введением в ЛКМ наполнителей и пигментов. Последние могут выполнять также и др. ф-ции: окрашивать, повышать защитные св-ва (противокоррозионные) и придавать спец. св-ва покрытиям (напр., электропроводимость, теплоизолирующую способность). Объемное содержание пигментов в эмалях составляет < 30%, в грунтовках - ок. 35%, а в шпатлевках - до 80%. Предельный «уровень» пигментирования зависит также от типа ЛКМ: в порошковых красках - 15-20%, а в воднодисперсионных до 30%.

Большинство ЛКМ содержат орг. р-рители, поэтому произ-во Л. п. является взрыво- и пожароопасным. Кроме того, применяемые р-рители токсичны (ПДК 5-740 мг/м^3). После нанесения ЛКМ требуется обезвреживание р-рителей, напр. термич. или каталитич. окислением (дожиганием) отходов; при больших расходах ЛКМ и использовании дорогостоящих р-рителей целесообразна их утилизация - поглощение из паровоздушной смеси (содержание р-рителей не менее 3-5 г/м^3) жидким или твердым (активированный уголь, цеолит) поглотителем с послед. регенерацией. В этом отношении преимущество имеют ЛКМ, не содержащие орг.

р-рителей (см. *Водоэмульсионные краски, Порошковые краски*), и ЛКМ с повышенным ($\geqslant 70\%$) содержанием твердых в-в. В то же время наилучшими защитными св-вами (на единицу толщины), как правило, обладают Л. п. из ЛКМ, используемых в виде р-ров. Бездефектность Л. п., улучшение смачиваиия подложки, устойчивость при хранении (предотвращение оседания пигментов) эмалей, водно- и органодисперсионных красок достигается введением в ЛКМ на стадии изготовления или перед нанесением функцион. добавок; напр., рецептура воднодисперсионных красок обычно включает 5–7 таких добавок (диспергаторы, стабилизаторы, смачиватели, коалесценты, антивспениватели и др.).

Для контроля качества и долговечности Л. п. проводят их внеш. осмотр и определяют с помощью приборов (на образцах) св-ва – физико-мех. (адгезия, эластичность, твердость и др.), декоративные и защитные (напр., антикоррозионные св-ва, атмосферостойкость, водопоглощение). Качество Л. п. оценивают по отдельным наиб. важным характеристикам (напр., атмосферостойкие Л. п. – по потере блеска и мелению) или по квалиметрич. системе: Л. п. в зависимости от иазначения характеризуют определенным набором n св-в, значения к-рых $x_i (i \leqslant n)$ выражают в виде оценок (безразмерные относит. величины) и представляют как комплексную характеристику (R):

$$R = K \prod^{n} k_i (x_i - x_i^0),$$

где $x_i = \dfrac{a_i}{a^б_{макс}}$; $x_i^0 = \dfrac{a^б_{мин}}{a^б_{макс}}$ (a_i, $a^б_{мин}$ и $a^б_{макс}$ – текущее, минимальное и максимальное базовые значения характеристич. св-ва); k_i – весомость i-го св-ва (устанавливается для каждого типа Л. п.); K – масштабный коэф. Так, при комплексной характеристике атмосферостойких Л. п. $n = 4$–7 (определяют адгезию, эластичность, меление и др.).

Условие эксплуатац. пригодности Л. п.: $x_i > x_i^0$ или $R > 0$, а нормативная долговечность определяется временем, в течение к-рого св-ва Л. п. будут ухудшаться до $R = 0$; поэтому R наз. ресурсом качества Л. п.

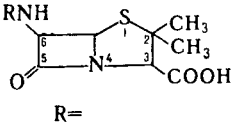
Долговечность Л. п. зависит не только от исходной величины R, но и от интенсивности внеш. разрушающих факторов (для атмосферостойких Л. п. солнечное излучение, влажность, средняя т-ра и ее перепады и др.). Механизм разрушения покрытий существенно зависит также от природы пленкообразователя, каталитич. активности пигментов и др. Так, перхлорвиниловые Л. п. разрушаются в осн. вследствие термо- и фотохим. разложения с выделением HCl, густосетчатые эпоксидные и полиэфирные – из-за возрастания внутр напряжений, вызывающих ухудшение адгезионной прочности и снижение эластичности (вплоть до появления трещин). Чаще всего осн. фактором разрушения Л. п. на основе термореактивных пленкообразователей служит отверждение, продолжающееся (хотя и с мииим. скоростью) при эксплуатации Л. п. Долговечность совр. атмосферостойких Л п (в умеренном климате) составляет 7–10 лет, водостойких – 3–5 лет, термостойкие выдерживают до 300 °С (кратковременно 600 °С и более).

Лит Крылова И А , Коттярский Л Б , Стуль Т Г , Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий, М 1974; Чеботаревский В В , Кондрашов Э К , Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении, М 1978, Яковлев А Д Химия и технология лакокрасочных покрытии, Л 1981, Рейбман А И , Защитные лакокрасочные покрытия, 5 изд , Л , 1982, Яковлев А Д , Евстигнеев В Г , Гисин П Г , Оборудование для получения лакокрасочных покрытий, Л , 1982, Автоосаждение - новый метод получения полимерных покрытий, Л , 1983, Лебедев В П , Калдма Р Э , Справочник по противокоррозионным лакокрасочным покрытиям, Хар , 1988

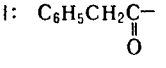
В В Верхотанцев

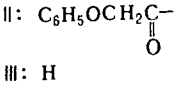
β-ЛАКТА́МНЫЕ АНТИБИО́ТИКИ (Л а), содержат в молекуле β-лактамный цикл. Практнчески все природные Л. а. экстрагируют из культуральных жидкостей продуцентов. Механизм антибактериального действия заключается в блокировании конечной стадии сиитеза стенки бактерий, в результате чего происходит лизис клетки Различают бициклические и моноциклические Л. а. К первым относятся соед., в к-рых 4-членный лактамный цикл сконденсирован по атому N и соседнему с ним атому С с 5-членным гетероциклом - тиазолидиновым (пенамы), пирролиновым (карбапенамы) и оксазолидиновым (оксапенамы) – или с 6-членным дигидротиазиновым циклом (*цефалоспорины* и цефамицины).

Пенамы включают пенициллины - первые Л. а., широко внедренные в мед. практику. Они продуцируются гл. обр. плесневыми грибами рода Penicillrum. Пенициллины сравнительно легко претерпевают хим. деструкцию, обычно сопровождающуюся размыканием β-лактамного кольца. Наиб. изучены бензилпенициллин, или пенициллин G (ф-ла I), и феноксиметилпенициллин, или пенициллин V (II). Бензилпенициллин почти утратил свое значение как лек. ср-во из-за широкого распространения резистентных микробов – возбудителей инфекции. Подавляющая часть выпускаемого пром-стью бензилпенициллина используется для получения 6-аминопенициллановой к-ты (6-АПК; ф-ла III) ферментативным гидролизом в присут. пенициллин-ацилазы, продуцируемой Escherichia coli.

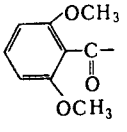


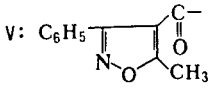
R=

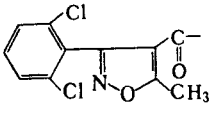
I: 

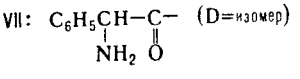
II: 

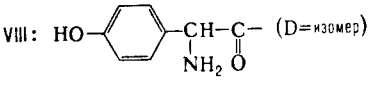
III: H

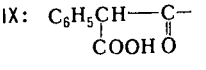
IV: 

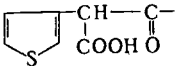
V: 

VI: 

VII: 

VIII: 

IX: 

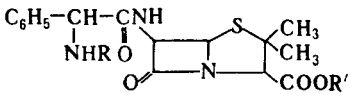
X: 

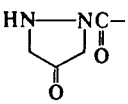
Прир. пенициллины подавляют гл. обр. грамположит. бактерии. Эти в-ва чувствительны к инактивирующему действию β-лактамаз (пенициллиназ) и др. ферментов бактериального происхождения, при действии к-рых размыкается β-лактамный цикл.

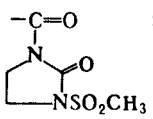
Ацилированием 6-АПК, ее солей или эфиров хлорангидридами или ангидридами к-т получают разнообразные полусинтетич. пенициллины. Синтезировано св. 20 тыс. производных, из к-рых мед. применение нашли только неск. десятков. Биол. св-ва полусинтетич. пенициллинов зависят гл. обр. от характера заместителя в положении 6. Так, устойчивость к β-лактамазам обеспечивают объемные заместители, создающие стерич. препятствия разрыву β-лактамного цикла. Пенициллины с NH_2- или COOH-группой в боковой цепи обладают, как правило, широким спектром действия. Наиб широко применяют метициллин (IV), оксациллин (V), диклоксациллин (VI), ампициллин (VII), амоксициллин (VIII), карбенициллин (IX) и тикарциллин (X).

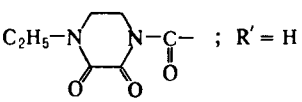
Большую группу полусинтетич. пенициллинов составляют производные соед. VII азлоциллин (XI), мезлоциллин (XII) и пиперациллин (XIII), относящиеся к группе уреидопенициллинов, а также бакампициллин (XIV), гетациллин (XV) и др. Эти в-ва отличаются повыш. хим. стабильностью; кроме

того, уреидопеницилланы обладают более широким спектром действия, чем ампициллин. Производные IX с этерифицированной α-COOH-группой ацильного заместителя обладают тем же спектром антибактериального действия, что и исходное соед., но более устойчивы к β-лактамазам. Резко повышает устойчивость введение метоксильной группы в положение 6, как, напр., в темоциллине, или 6α-метокситикарциллине (XVI). При окислении атома S тиазолидинового цикла до сульфона образуются соед., способные подавлять β-лактамазы.



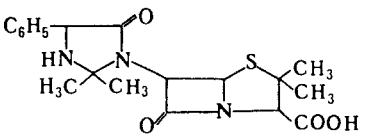
XI: R =  ; R′ = H

XII: R =  ; R′ = H

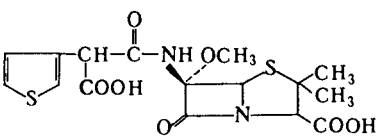
XIII: R =  ; R′ = H

XIV: R = H; R′ = $C_2H_5OOCOCH_2$–

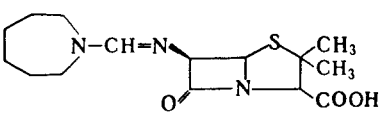
К пенамам относятся также амидинопенициллины, напр. мециллинам (XVII), к-рый отличается от пенициллинов более сложным механизмом гидролитич. расщепления. Соед. XVI и XVII подавляют преим. грамотрицат. бактерии.



XV



XVI

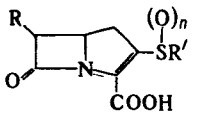


XVII

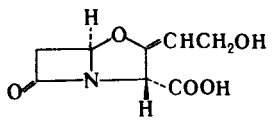
Карбапенамы - соед общей ф-лы XVIII. Продуцируются разл. микроорганизмами рода Streptomyces. Включают ок. 20 представителей. Характеризуются широким спектром антимикробного действия и способностью ингибировать β-лактамазы. Большинство карбапенамов производные гипотетич. оливановой к-ты [в ф-ле XVIII R = β-$CH_3CH(OH)$, R′ = $HOCH_2CH_2$, $n = 0$] Наиб активностью обладают тиенамицин [R = α-$CH_3CH(OH)$, R′ = $NH_2CH_2CH_2$, $n = 0$], карпетимицин А [R = β-$(CH_3)_2C(OH)$, R′ = CH_2=$CHNHCOCH_2$, $n = 1$], соединение PS-5 [R = α-$CH_3CH(OH)$, R′ = $CH_3C(O)CH_2CH_2$, $n = 0$].

Из оксапенамов наиб. изучены клавулановая к-та (XIX), продуцируемая Streptomyces clavuligerus. Она обладает слабой антимикробной активностью, способна подавлять многие β-лактамазы. Применяется в сочетании с VIII (лек. препарат аугментин).

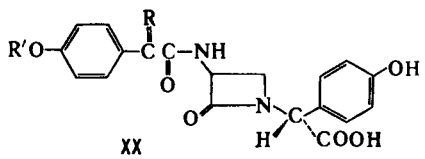
Моноциклич. Л. а. включают прир. нокардицины и монобактамы, а также синтетич. азетидиноны, в первую очередь моносульфактамы. Хим. стабильностью и антимикробной



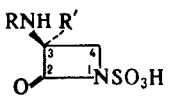
XVIII



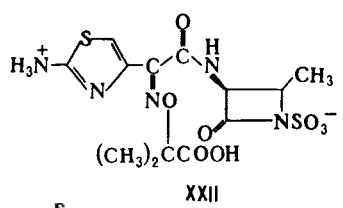
XIX



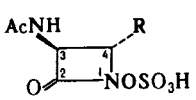
XX



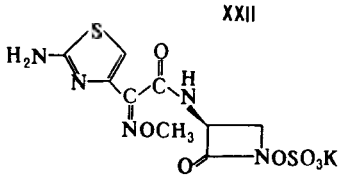
XXI



XXII



XXIII



XXIV

активностью характеризуются 2-азетидиноны с объемными электронодонорными заместителями при атоме N в β-лактамном цикле. Спектр антимикробного действия зависит гл. обр. от заместителя в положении 3.

Нокардицины (общая ф-ла XX) продуцируются Nocardia uniformis subsp. tsuyamanensis. Подавляют грамотрицат. бактерии. Включают 6 представителей, наиб. активный из к-рых нокардицин А [в ф-ле XX R = (Z)-NOH, R′ = D-$HOOCCH(NH_2)CH_2CH_2$].

Монобактамы (общая ф-ла XXI; R′ = H или OCH_3) продуцируются бактериями родов Acetobacterium, Gluconobacterium, Chromobacterium, отдельными видами Pseudomonas. Эти антибиотики обладают сравнительно низкой активностью против грамотрицат. бактерий, стабильны к β-лактамазам. Из синтетич. монобактамов наиб. интерес представляет получаемый из L-треонина азтреонам (XXII), к-рый отличается от природных высокой антибактериальной активностью.

Моносульфактамы - синтетич. 2-азетидиноны (общая ф-ла XXIII; R = H или CH_3). Их получают взаимод. производных L-серина или L-треонина с аминогидрокси-D-аланином и послед. циклизацией, О-сульфированием и N-ацилированием. Наиб широким антибактериальным спектром характеризуется моносульфактам (XXIV).

Лит Итоги науки и техники, сер Биологическая химия, т 19, под ред С М Навашина, М , 1983, Розенфельд Г С , «Антибиотики и медицинская биотехнология», 1986, т 31, № 4, с 302, Chemistry and biology of β-lactam antibiotics, ed by R B Morin, M Gorman, v 1-2, N Y , 1982, Cimarusti C M , Sykes R B , «Med Res Rev», 1984, v 4, p 1-24 *Г С Розенфельд*

ЛАКТА́МЫ (от лат. lac, род. падеж lactis молоко), внутренние амиды аминокислот, содержащие в цикле группировку

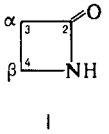
—C(O)—NR , где R H или орг радикал В зависимости от числа атомов в цикле различают α-Л (3 атома), β-Л (4), γ-Л (5) и т д По номенклатуре ИЮПАК, назв Л производят от назв соответствующих гетероциклов Допускается также наименование Л , основанное на назв соответствующих алифатич к-т с добавлением окончания «лактам» В этом случае место замыкания цикла указывается греч буквой Так, соед I наз 2-азетидинон, или β-пропиолактам, соед II – 2-пирролидон, или γ-бутиролактам

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЛАКТАМОВ

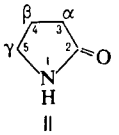
Соединение	Т пл °С	Т кип °С/мм рт ст
2 Азетидинон (β пропиолактам)	73 74	106/15
2 Пирролидон (γ бутиролактам)	24 6	245/760 133/12
2 Пиперидон (δ валеролактам)	39 40	256/760 137/14
Гексагидро 2 азепинон (ε капролактам)	69 71	262 5/760 139,12

Л – кристаллы, хорошо раств в орг р-рителях и воде (см табл), амфотерны В р-рах существуют в виде ассоциатов вследствие образования водородных связей ИК спектры Л с 3 8 атомами в цикле имеют характеристич полосы в области 3175 3220 (N H), 1700 1780 $см^{-1}$ (C=O), для Л с 9 и более атомами в области 3220 3270 (N—H) и 1680 $см^{-1}$ (C=O)

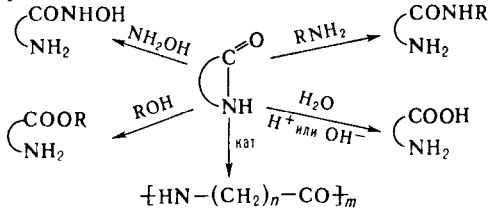
По хим св вам Л во многом подобны *амидам карбоновых кислот* Хим превращения Л могут происходить с раскрытием или без раскрытия цикла К первой группе р-ций относятся кислотный и щелочной гидролиз, взаимод с аминами и гидроксиламином, алкоголиз, полимеризация



I

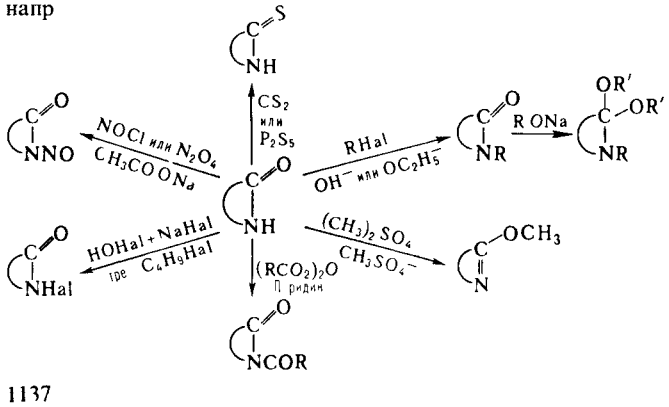


II

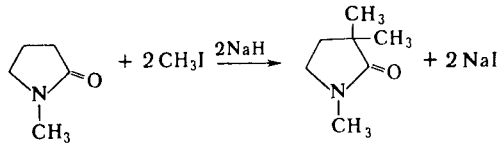


Условия проведения этих р-ций зависят от размера цикла, а также от кол ва и положения заместителей в нем Наиб устойчивы к действию нуклеоф реагентов 5- и 6-членные Л , наименее – 3- и 4 членные Л , замещенные по атому N, более устойчивы к действию нуклеоф агентов, чем незамещенные Полимеризация Л протекает под действием катализаторов катионного и анионного типов, легче всего полимеризуются 7 9-членные Л

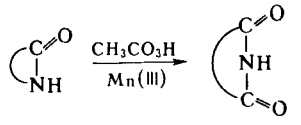
Лактамный цикл не раскрывается в р-циях алкилирования, ацилирования, галогенирования, нитрозирования и при разл превращ , в к-рых участвует карбонильная группа, напр



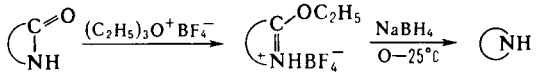
Л , замещенные по атому N, алкилируются по соседнему с карбонильной группой атому С, напр



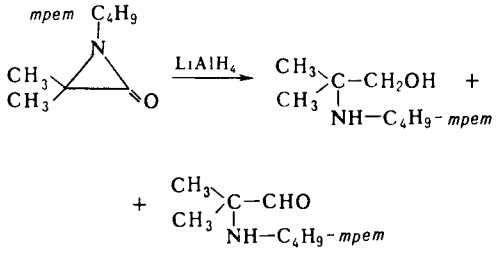
При окислении пероксидисульфатами, орг надкислотами или H_2O_2 в присут ионов переходных металлов Л превращ в циклич имиды, напр



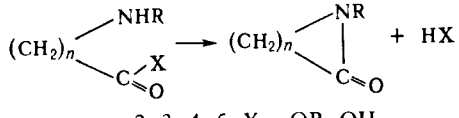
Под действием разл восстановителей (AlH_3, BH_3, $LiAlH_4$ и др) Л превращ в циклич амины, при восстановлении $NaBH_4$ необходимо предварительно превратить амидную группу в соль О-этиллактима



Восстановление напряженных 3- и 4-членных циклов сопровождается расщеплением амидной связи, напр

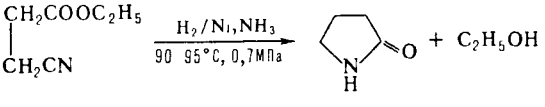


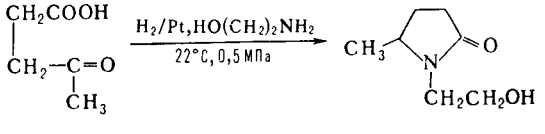
Общие методы синтеза Л 1 Внутримол циклизация аминокислот и их эфиров



$n = 2, 3, 4, 5$, X = OR, OH

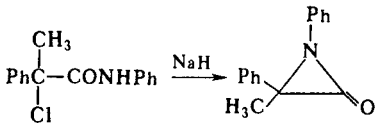
Последние генерируют in situ восстановлением к-т и сложных эфиров, имеющих нитро- или нитрильную группу, а также восстановит аминированием кетокислот и нек-рыми др способами напр

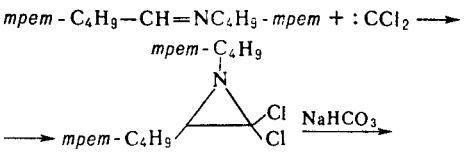


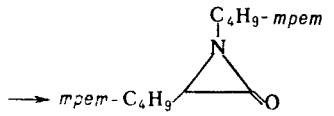


2 Расширение цикла кетонов *Бекмана перегруппировкой* или *Шмидта реакцией*, используется гл обр для пром синтеза ε капролактама, а также для получения Л с числом атомов в цикле > 9

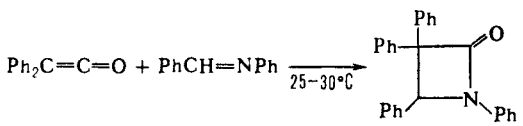
3 членные Л синтезируют из α- и N-галогенамидов под действием оснований или из N-неопентилиден-*трет*-бутиламина с участием дихлоркарбена, напр

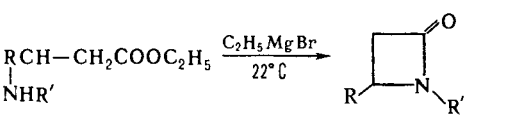




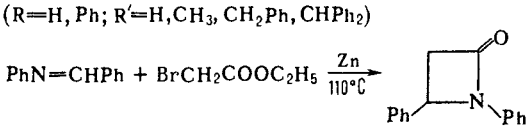


Осн методы получения 4-членных Л.- конденсация кетенов с иминами, циклизация эфиров β-аминокислот под действием реактивов Гриньяра, взаимод. иминов с эфирами α-галогенокислот (*Реформатского реакция*), напр.:



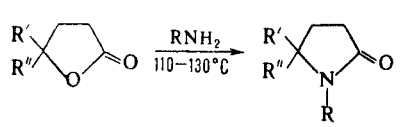


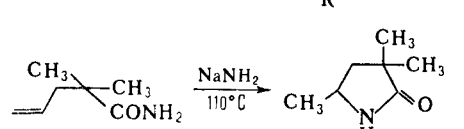
(R=H, Ph; R′=H, CH_3, CH_2Ph, $CHPh_2$)

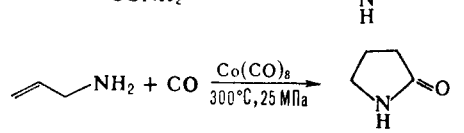


Др методы синтеза этих Л.: дегидрогалогенирование N-α-галогенациламиномалоновых эфиров в присут. катализаторов основного характера; обработка амидов β-галогенкарбоновых к-т амидом калия; взаимод. β,β-дизамещенных енаминов с арилизоцианатами.

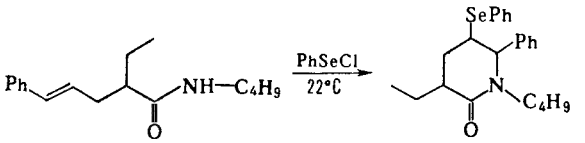
2-Пирролидон и его замещенные м. б. синтезированы след. образом:

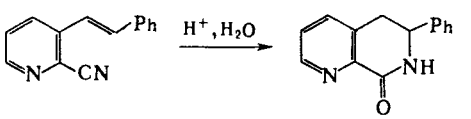






Для синтеза Л. с числом атомов в цикле > 5 используют след. р-ции:



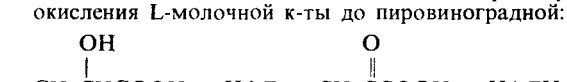


Мн. Л.- биологически активные в-ва; в частности, β-Л. входят в состав *лактамных антибиотиков*. В пром-сти Л используют гл. обр. для произ-ва полиамидиых волокон. Кроме того, Л. неокрашивающие антиозонанты для натурального и синтетич. каучуков, компоненты нек-рых детергентов для стирки полиэфирных тканей; водные р-ры *поли-N-винилпирролидона* - заменители плазмы крови. См. также *1-Винил-2-пирролидон, N-Метилпирролидон.*

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, Rodd's chemistry of carbon compounds, 2 ed, ed by S Coffey, v I, pt A - D, Amst, 1964 65

А М Сахаров

L-ЛАКТАТДЕГИДРОГЕНА́ЗА (L-лактат:$НАД^+$ оксидоредуктаза), фермент класса оксидоредуктаз, катализирующий на последней стадии гликолиза обратимую р-цию окисления L-молочной к-ты до пировиноградной:



В ур-нии НАД и НАДН - соотв. окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида, к-рые выполняют ф-цию кофермента. Л. окисляет также нек-рые др. L-2-гидроксикарбоновые к-ты.

Л. содержится во всех живых организмах, гл. обр. в цитоплазме клеток. Фермент животных - тетрамер, состоящий из одинаковых субъединиц (H_4 или M_4) либо из их сочетаний (H_3M, H_2M_2, HM_3). В тканях с аэробным обменом (сердце, печень) преобладает тетрамер H_4, характеризующийся макс. электрофоретич. подвижностью среди всех изоферментных форм Л.; в скелетных мышцах - форма M_4, обладающая миним. подвижностью. Изофермент H_4 предпочтительно катализирует окисление молочной к-ты в мышечной ткани сердца, а M_4 - восстановление пировиноградиой к-ты в скелетных мышцах при низкой концентрации субстрата. У Л. из мышц (мол. м. 140 тыс.) оптим. каталитич. активность при pH 7,4 8,5; p*I* 4,5.

В Л. имеется общий для мн. дегидрогеназ (катализируют окислит.-восстановит. р-ции с переносом водорода от одного соед. к другому) структурный фрагмент, связывающий НАД, к-рый состоит из 6 плотно упакованных параллельных β-цепей и неск. α-спиральных участков. Первичная структура определена для Л. из ряда источников (для Л. из акулы изучены структура активного центра и механизм каталитич. действия). Ингибиторы Л.- соед., реагирующие с группой SH, и гидроксиламин.

Определение спектра изоферментного состава Л. в плазме крови используют для диагностики нек-рых болезней печени (напр., инфекц. гепатита) и сердца.

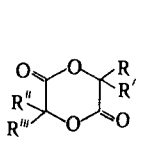
Лит The enzymes, 3 ed, v 11, pt A, N.Y, 1975, p 191-292

Т Н Дружинина

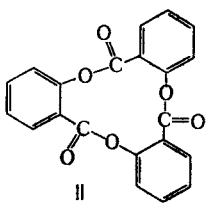
ЛАКТИДЫ, циклич. сложные эфиры α-гидроксикарбоновых к-т, содержащие две и более группировки C(O) -O. Называют их как гетероциклич. соед. или в тривиальном назв. гидроксикислоты окончание преобразуют в окончание «ид». Умножающий префикс («ди», «три» и т. д.) указывает на число молекул к-ты, образующих Л.

Простейшие и наиб. изученные Л - производные гликолевой к-ты (дигликолиды) общей ф-лы I (см. также табл.). Для этих соед часто употребляют традиционные назв без умножающих префиксов, напр. гликолид (в ф-ле I R - R‴ = H) и лактид (I; R = R″ = CH_3 и R′ = R‴ = H).

Известны также Л. ароматич. и алициклич. к-т, напр. трисалицилид (ф-ла II) с т. пл. 199 °С. ИК спектры Л. имеют характеристич. полосы в области 1670–1720 $см^{-1}$ (C=O).



I



II

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЛАКТИДОВ

Соединение	Т. кип., °С/мм рт ст	Т. пл., °С	$[\alpha]_D^{25}$ [1]
1,4-Диоксан-2,5-дион (дигликолид, гликолид)	240/760	83–84	–
(+)- и (–)-3,6-Диметил-1,4-диоксан-2,5-дион(дилактид, лактид)[2]	150/25	95–96	±298° (1,25, бензол)
рацемат	255/757 142/8	125–126	
(–)-3,6-Диизопропил-1,4-диоксан-2,5-дион[3]		152–153	–256° (1,хлороформ)
(–)-3,6-Диизобутил-1,4-диоксан-2,5-дион[4]	–	169–170	–226° (1,17, хлороформ)
(+)-3,6-Дифенил-1,4-диоксан-2,5-дион	–	285–286	+91° (1, ДМФА)
(–)-3-Метил-1,4-диоксан-2,5-дион[5]	—	38–39	–245° (0,99, бензол)
3,3-Диметил-1,4-диоксан-2,5-дион	—	85–86	—

[1] В скобках приведена концентрация в г/дл и указан р-ритель. [2] Т пл мезо-формы 42 °С [3] Т пл рацемата 134–135 °С [4] Т пл рацемата 138–140 °С [5] Т. пл рацемата 64 °С

По хим. св-вам Л. подобны *эфирам сложным*. При взаимод. с NH_3 или аминами образуют амиды гидроксикислот, со спиртами – их эфиры; при кипячении с водой или щелочами легко гидролизуются в гидроксикислоты. Полимеризация дигликолидов приводит к образованию линейных полиэфиров общей ф-лы $[-OC(RR')C(O)-]_m$.

Осн. метод синтеза Л. – циклизация гидрокси- и галогенкарбоновых к-т или их щелочных солей в присут. триэтиламина, ZnO, Zn-пыли, Sb_2O_3 или др. Р-цию проводят при высокой т-ре в вакууме и получают циклич. олигоэфир, послед. деполимеризация к-рого приводит к смеси Л., разделяемой перегонкой в вакууме. Несимметричные Л. получают обычно дегидратацией смеси разл. гидроксикислот.

Гликолид и лактид используют гл. обр. для получения *полигликолида* и *полилактида*, примеияемых в медицине.

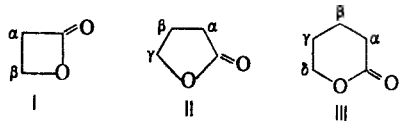
Лит. Неницеску К. Д., Органическая химия, пер. с рум., т. 2, М., 1963, с. 109; Schulz R. C., Schwaab J., «Makromolec. Chem.», 1965, Bd 87, p. 90–102; Holten C. H., Lactic acid, N. Y., 1971, p. 221–24

А. К. Хомяков

ЛАКТО́ЗА, см. *Олигосахариды.*

ЛАКТО́НЫ, внутреиние сложные эфиры гидроксикислот. В зависимости от числа атомов в цикле различают β-Л. (4 атома), γ-Л. (5 атомов) и т. д. По номенклатуре ИЮПАК, Л., образованные из алифатич. к-т, называют, добавляя окончание «олид» к назв. соединения-основы; место замыкания цикла указывают цифрой (начало нумерации – карбоксильный атом С). Допускаются также наименования, основанные на тривиальных назв. карбоиовых к-т с тем же числом атомов С. В этом случае место замыкания цикла указывается греч. буквой. Так, соед. I наз. 3-пропанолид, или β-пропиолактон, соед II 4-бутанолид, или γ-бутиролактон, соед. III – 5-пентанолид, или δ-валеролактон.

М. б. также использованы тривиальные и систематич. назв., принятые для гетероциклич. соед., напр. тетрагидро-2-фуранон для соед. II. Л., содержащие в цикле более 8 атомов, относятся к *макролидам*.



I II III

Л. – жидкости или легкоплавкие твердые в-ва, хорошо раств. в полярных орг. р-рителях и в воде (см. табл.). Низшие Л. – лакриматоры.

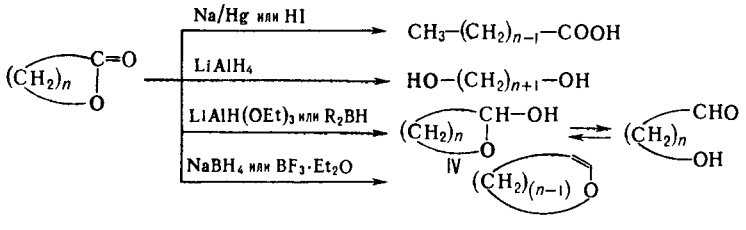
СВОЙСТВА ЛАКТОНОВ

Соединение	Т пл., °С	Т кип., °С/мм рт ст	d_4^{20}	n_D^{20}
β-Пропиолактон	–31,2	155/760 51/10	1,1460	1,4131
γ-Бутиролактон	–43,5	206/760 90/20	1,1299	1,4353
δ-Валеролактон	–12,5	299/760 97/4	1,0794	1,4574
γ-Валеролактон	–36,0	207/760 84/12	1,0526	1,4322
ε-Капролактон	–5,0	98–99/2	1,0693	1,4611*

* При 22 °С

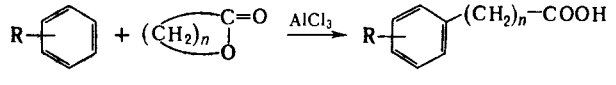
По хим. св-вам Л. – *эфиры сложные*. При нагр. с р-рами щелочей, а в нек-рых случаях с водой, гидролизуются с образованием соответствующих гидроксикислот. Наиб. устойчивы к гидролизу γ-Л.

Под действием разл. восстановителей Л. превращ. в карбоновые к-ты, диолы, лактолы (ф-ла IV) или простые циклич. эфиры енолов:



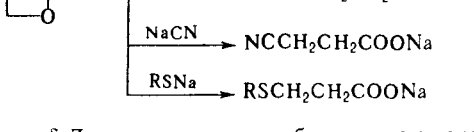
Все Л., за исключением γ-Л. легко полимеризуются в присут. катионных и анионных катализаторов с образованием полиэфиров общей ф-лы $[-OCHR''(CRR')_nCO-]_m$, где R, R', R'' H, Alk или др.

С гидразином и фенилгидразином Л. дают соответствующие гидразиды и фенилгидразиды гидроксикислот. С ароматич. соед. в присут. $AlCl_3$ образуют ω-арилзамещенные карбоновых к-т:



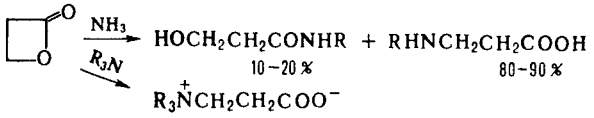
R = H, Hal, Alk, OAlk

С нуклеоф. агентами Л. реагируют с раскрытием цикла, напр.:

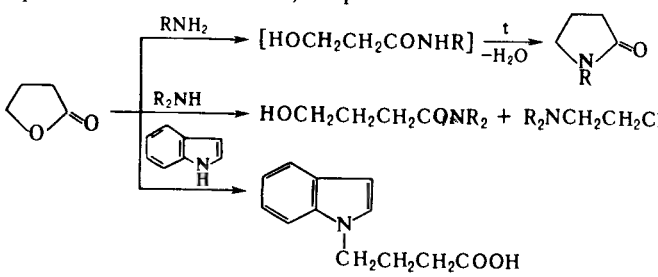


Р-ции γ- и δ-Л. осуществляются в более жестких условиях, чем р-ции β-Л. Протонные к-ты и к-ты Льюиса значительно ускоряют эти р-ции.

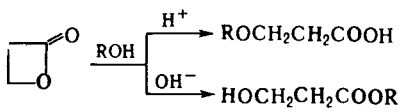
С NH_3, первичными, вторичными алифатич. аминами, замещенными анилинами β-Л. образуют смесь амидов β-гидроксикислот и β-аминокислот, с третичными аминами – бетаины, напр.:



В р-циях с NH_3 и первичными амиами γ-Л. образуют амиды γ-гидроксимасляной к-ты, к-рые при нагр. выше 180 °С отщепляют воду, превращаясь в 2-пирролидон или его N-замещенные производные; с алифатич. и ароматич. вторичными аминами γ- и δ-Л. дают гидроксиамиды и производные аминокислот, напр.:

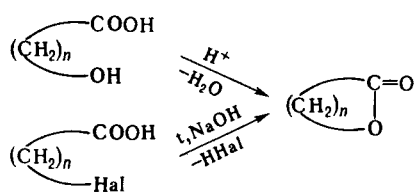


Направление алкоголиза Л. зависит от pH среды: в кислых средах образуются алкоксикислоты, в щелочных – сложные эфиры гидроксикислот, напр.:

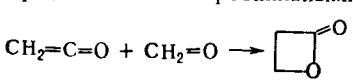


Для β-Л. характерен пиролиз с образованием олефина и CO_2. Остальные Л. термически стабильны и лишь выше 500 °С изомеризуются в непредельные к-ты.

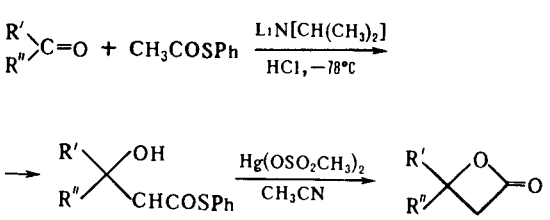
Осн. методы получения Л. – циклизация соответствующих гидрокси- и галогенокислот:



β-Л. получают из гидроксикислот под действием сильных дегидратирующих агентов, напр. дициклогексилкарбодиимида, или по р-ции кетенов с карбонильными соед., напр.:



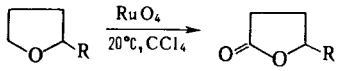
Их также синтезируют циклизацией фенилтиоэфиров β-гидроксикислот в присут. солей Hg:



γ- и δ-Л. легко образуются при подкислении водных р-ров гидроксикислот или при перегонке галогенокислот. Они также м. б. получены окислением циклич. кетонов надкислотами (*см. Байера – Виллигера реакция*).

δ-Л. также получают сухой перегонкой солей δ-галогенокислот.

Л. могут быть также синтезированы окислением производных ТГФ по р-ции:

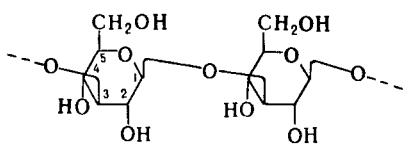


Л. содержатся в молоке и молочных продуктах, в растительных мускусах (см. *Мускусы*). Нек-рые Л. исходные в-ва в биосинтезе терпенов (напр., мевалолактон), в синтезе биологически инертных гидрофильных полиуретанов, используемых в хирургии; входят в состав теплочувствительных материалов, применяемых в копировальной технике.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, Rodd's chemistry of carbon compounds, 2 ed, ed by S Coffey, v 1, pt D, Amst., 1965, p 99 113, Knight D W, в кн General and synthetic methods, v 4, L, 1981, p 87 137, v 5, L, 1982, p 100–47, Annual reports in organic synthesis, 1970 1983, ed by L G Wade, M J O'Donnell, N Y, 1971 84

А М Сахаров

ЛАМИНАРАНЫ (ламинарины), запасные полисахариды водорослей Наиб. известны Л. бурых водорослей (Laminaria, Fucus), построенные из остатков D-глюкопиранозы, соединенных в линейные цепи β-1 → 3-связями. Наряду с линейными Л. могут содержать слаборазветвленные молекулы (1–3 точки ветвления), причем боковые цепи присоединяются связями β-1 → 6; изредка эти связи содержатся и в линейных цепях. До 75% молекул м. б. присоединены связью β-1 → 1 к остатку D-маннита (*M*-цепи), остальные оканчиваются остатком глюкозы со своб. гликозидным центром (*G*-цепи). Средняя мол. м. 3,5–5 тыс. (степень полимеризации обычно 20–25), $[\alpha]_D$ от −12 до −14° (вода).



Л. из разных видов водорослей различаются степенью разветвления молекул, содержанием маннита, числом и взаимным расположением 1 → 6-связей, величиной мол. массы. Кроме бурых водорослей, присутствие Л. установлено в диатомовых (хризоламинаран, лейкозин), зеленых и эвгленовых (парамилон) водорослях.

Л. бесцв. аморфные в-ва без запаха и вкуса; не раств. в орг. р-рителях, легко раств. в горячей воде; в холодной воде раств. только разветвленные или обогащенные β-1 → 6-связями в линейных цепях Л. («растворимые»). Обычный источник «растворимого» Л. – Laminaria digitata, «нерастворимого» Laminaria hyperborea.

По хим. св-вам Л. типичные представители полисахаридов. Обладают слабыми восстанавливающими св-вами. Сравнительно легко гидролизуются к-тами до глюкозы (нагревание образцов водорослей с 0,5 М H_2SO_4 в течение 5 ч при 100 °С), на чем основано определение Л. в прир. сырье. В более мягких условиях протекает частичный гидролиз Л., при к-ром образуются 3-О-β-D-глюкопиранозил-D-глюкоза (ламинарибиоза) и ее высшие олигомергомологи (ламинаридекстрины). Ферменты, гидролизующие Л., – ламинаразы и ламинариназы – широко представлены в бактериях, грибах, водорослях, высших растениях, моллюсках; продукты ферментативного расщепления – глюкоза или олигосахариды. Известны *экзо*-1 → 3-β-глюканазы, к-рые гидролизуют Л., не затрагивая β-1 → 6-связи, до глюкозы и 6-О-β-D-глюкопиранозил-D-глюкозы (генциобиозы); по выходу последнего дисахарида можно оценить содержание в Л. β-1 → 6-связей.

Биосинтез Л., по-видимому, состоит в переносе остатков глюкозы из уридиндифосфатглюкозы на маннит или олигосахаридный предшественник. Под действием ферментов Л. участвуют в обеспечении клеток углеводным питанием. Содержание Л. в водорослях подвержено большим сезонным колебаниям, причем наиб. кол-ва соответствуют фазе замедленного роста (осень, зима).

Л. извлекают из водорослей горячей водой или разб. к-тами; сопутствующие кислые полисахариды отделяют осаждением в виде нерастворимых солей (напр., с катионными детергентами типа цетилтриметиламмонийбромида) или ионообменной хроматографией. *M*-Цепи и *G*-цепи разделяют хроматографически с использованием в качестве сорбента диэтиламиноэтилцеллюлозы (ДЭАЭ-сефадекс) в молибдатной форме.

При получении маннита и альгиновых к-т из бурых водорослей сопутствующие им Л. можно использовать как источник глюкозы. Сульфатированные Л.– антикоагулянты крови гепариноподобного действия; наиб. активностью обладают препараты с высоким содержанием сульфатных групп. Производные Л. с меньшей степенью сульфатирования проявляют антилипемич. активность. Нек-рые водоросли, содержащие Л. (напр., морская капуста),– пищ. продукты.

Лит Блэк В А П , в кн Методы химии углеводов, М , 1967, с 371 73, Percival E K , McDowell R H , Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides, N Y – L , 1967, Industrial gums Polysaccharides and their derivates, N Y L, 1973, Plant carbohydrates I Intracellular carbohydrates, B, 1982, The polysaccharides, v 2, N Y, 1983. *А И Усов.*

ЛАНОЛИ́Н, см. *Воски.*

ЛАНТА́Н (от греч. lanthánō – скрываюсь; лат. Lanthanum) La, хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 57, ат. м. 138,9055; относится к *редкоземельным элементам*. Прир. Л. состоит из двух изотопов ^{139}La (99,911%) и радиоактивного ^{138}La (0,089%; $T_{1/2}$ $2\cdot10^{11}$ лет). Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир. смеси изотопов $9\cdot10^{-28}$ м^2. Конфигурация внеш. электронной оболочки $5d^16s^2$; степень окисления +3; энергия нонизации при последоват. переходе от La^0 к La^{3+} соотв. 5,5770, 11,06 и 19,176 эВ; атомный радиус 0,187 нм, ионные радиусы (в скобках указаны координац. числа) La^{3+} 0,117 нм (6), 0,124 нм (7), 0,130 нм (8), 0,136 нм (9), 0,141 нм (10), 0,150 нм (12).

Л. вместе с Ce и Nd относится к наиб. распространенным РЗЭ. Содержание Л. в земной коре $2{,}9\cdot10^{-3}$% по массе, в морской воде $2{,}9\cdot10^{-6}$ мг/л. Вместе с др. РЗЭ содержится в монаците, бастнезите, лопарите и апатите. Это осн. минералы, из к-рых его извлекают.

Л.– металл серебристо-белого цвета. До 277 °С устойчив α-La: кристаллич. решетка гексагональная, $a = 0{,}3772$ нм, $c = 1{,}2144$ нм, $z = 4$, пространств. группа $P6_3/mmc$; плотн. 6,162 г/см^3. При 277–861 °С устойчив β-La: решетка кубич. типа Cu, $a = 0{,}5296$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$; плотн. 6,190 г/см^3. При 861–920 °С существует γ-La. решетка кубич. типа α-Fe, $a = 0{,}426$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$, плотн. 5,97 г см^3, ΔH^0 полиморфных переходов α → β 0,36 кДж/моль, β → γ 3,12 кДж/моль. Т. пл. 920 °С, т. кип. 3447 °С, для α-La: C_p^0 27,11 Дж/(моль·К); S^0_{298} 56,7 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 6,2 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 430 кДж/моль (0 К); давление пара 0,881 Па (1727 °С); температурный коэф. линейного расширения α-La $5{,}2\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$, β-La $9{,}5\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$; ρ для α-La $56{,}8\cdot10^{-6}$ Ом·см, β-La 9,8 10^{-5} Ом·см, γ-La $1{,}26\cdot10^{-4}$ Ом·см; теплопроводность α-La 13,81 Вт/(м·К); твердость по Бринеллю 363 МПа; коэф Пуассона 0,288. Легко поддается мех обработке. При комнатной т-ре чистый Л. обрабатывают ковкой и прессованием, хотя он и не обладает достаточной вязкостью. Из чистого Л. возможно изготовление листов.

По хим. св-вам Л. сходен с семейством из 14 элементов, следующих вслед за ним, к-рые поэтому наз. лантаноидами. На воздухе Л быстро окисляется с образованием гидратированного оксикарбоната. При 450 °С в среде O_2 воспламеняется, с N_2 раскаленный Л. образует нитрид. Заметно поглощает H_2 при комнатной т-ре, выше 250 °С легко образует гидриды.

Л. реагирует (обычно при нагр.) с большинством металлов и неметаллов, образуя интерметаллиды, галогениды, оксиды, сульфиды и др. Легко взаимод. с минер. к-тами. Соед. Л., как правило, бесцветны.

Ниже приводятся сведения о наиб. важных соед. Л.

Оксид (сесквиоксид) La_2O_3 – кристаллы; до 2040 °С устойчив *A*-La_2O_3 с гексагон. решеткой ($a = 0{,}39373$ нм, $c = 0{,}61299$ нм, $z = 1$, пространств. группа $P\bar{3}m1$; плотн. 6,57 г/см^3), при 2040–2110 °С – *H*-La_2O_3 с гексагон. решеткой; при 2100–2313 °С – *X*-La_2O_3 с кубич. решеткой, т. пл. 2313 °С; C_p^0 108,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1794,2 кДж/моль; S^0_{298} 127,3 Дж/(моль·К). Взаимод. с HCl, HNO_3, $HClO_4$. Во влажном воздухе быстро превращ. в гидрат оксикарбоната Л.; с водой реагирует активно подобно CaO, превращаясь в $La_2O_3\cdot nH_2O$. Получают разложением нитрата, оксалата, карбоната или др. солей Л. на воздухе, обычно при т-ре выше 800 °С. La_2O_3 – промежут. продукт в произ-ве LaF_3 и др. соед. Л., компонент оптич. стекол, керамич. материалов, в т. ч. высокотемпературных сверхпроводников.

Трифторид LaF_3 – кристаллы с тригон. решеткой (в гексагон. установке: $a = 0{,}7186$ нм, $c = 0{,}7352$ нм, $z = 6$, пространств. группа $P\bar{3}c1$); т. пл. 1493 °С, т. кип. ок. 2300 °С; C_p^0 99,6 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1699 кДж/моль; S^0_{298} 100 Дж/(моль·К); не раств. в воде; образует кристаллогидраты. Получают гидраты осаждением из водных р-ров солей Л. при действии фтористоводородной к-ты, безводную соль – взаимод. La_2O_3 с газообразным HF или F_2, разложением фтораммонийных комплексов при 400–500 °С и др. Используют для получения металлич. Л.; монокристаллы LaF_3 – селективные электроды по отношению к ионам F^-

Трихлорид $LaCl_3$ – кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}7468$ нм, $c = 0{,}4366$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/m$); т. пл. 862 °С, т. кип. ок. 1710 °С; плотн. 3,842 г/см^3; C_p^0 98 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –1071 кДж/моль; S^0_{298} 137 Дж/(моль·К). Хорошо раств. в воде; образует кристаллогидраты, в щелочных р-рах гидролизуется до гидроксохлоридов. Получают взаимод. смеси Cl_2 и CCl_4 с La_2O_3 или $La_2(C_2O_4)_3$ при 200–600 °С, хлорированием Л. выше 100 °С и др. Применяют для получения Л. и его соединений.

Гидроксид $La(OH)_3$ получают действием р-ров щелочей на водорастворимые соли Л. (хлорид, нитрат, перхлорат, ацетат); pH начала осаждения $La(OH)_3$ или основных солей типа $La(OH)_{2,5}Cl_{0,5}$ близок к 8.

Плохо растворимые соли Л.– фторид, фосфат, карбонат, оксалат, моноцитрат, монотартрат и др. используют для выделения La(III) из р-ров; чаще других применяют оксалат $La_2(C_2O_4)_3\cdot9H_2O$, к-рый при прокаливании до 900–1000 °С дает La_2O_3.

Л. вместе с др. РЗЭ выделяют из минералов в виде смеси оксидов (содержание Л. 15–30%). При переработке рудных концентратов и разделении РЗЭ на подгруппы Л. выделяется вместе с Ce, Pr и Nd. После отделения Ce Л. очищают от др. РЗЭ методами экстракции, ионообменной хроматографии, фракционным осаждением гидроксидов. Металлич. Л. получают восстановлением LaF_3 или $LaCl_3$ кальцием, электролизом расплава хлоридов Л. в присут. хлоридов Ca и Ba.

Л.– легирующая добавка к алюминиевым, магниевым, никелевым и кобальтовым сплавам, компонент мишметалла, применяемого для улучшения св-в коррозионностойкой, быстрорежущей и жаропрочной стали. Интерметаллид $LaNi_5$ – перспективный аккумулятор H_2. Оксисульфид и алюминат Л. компоненты люминофоров См. также *Лантана хромат(III)*.

Л. открыт К. Мосандером в 1839 в виде лантановой «земли» – La_2O_3.

Лит см при ст *Редкоземельные элементы*

Л И Мартыненко, С Д Моисеев, Ю М Киселев

ЛАНТА́НА ХРОМА́Т(III) $LaCrO_3$, зеленые кристаллы с ромбич. решеткой типа перовскита ($a = 0{,}5514$ нм, $b = 0{,}5478$ нм, $c = 0{,}7752$ нм, $z = 6$, пространств группа $Pbnm$; плотн 6,77 г/см^3); при 250–290 °С переходит в ромбоэдрич. модификацию (в гексагон. установке при 600 °С: $a = 0{,}5540$ нм, $c = 1{,}3408$ нм, $z = 6$, пространств. группа $R\bar{3}m$), к-рая ок.

1727 °С превращ. в кубическую. Плавится инконгруэнтно, т. пл. 2497 °С; C_p^0 113,27 Дж/(моль·К); S_{298}^0 109,52 Дж/(моль·К). Отличается высокой электрич. проводимостью, к-рая увеличивается при введении модифицирующих добавок; в инертной атмосфере ρ 10–1000 Ом·м (20 °С), $7 \cdot 10^{-4}$ – 0,2 Ом·м (1000 °С). Полупроводник *n*-типа в газовых средах с парциальным давлением O_2 менее 0,1 Па, *p*-типа – в средах с давлением O_2 более 1 Па. Ниже 20 К слабый ферромагнетик, при 20–273 К – антиферромагнетик, выше 273 К парамагнетик. Не раств. в воде. Образует твердые р-ры с оксидами металлов II–III групп.

Л. х. – единств. соед., образующееся в системе La_2O_3–Cr_2O_3. Получают его спеканием стехиометрич. смесей оксидов La и Cr, наиб. чистое и однородное в-во – плавлением оксидов в холодном контейнере под действием тока высокой частоты. Л. х., модифицированный Ca или Sr, применяют для изготовления высокотемпературных электропроводящих керамич. изделий (напр., электрич. нагревателей), работающих в окислит. средах при 1750–1800 °С. Наиб. устойчивая фаза в системе La_2O_3–CaO–Cr_2O_3 – твердый р-р состава $La_{0,92}Ca_{0,08}CrO_3$. Для него температурный коэф. линейного расширения $(8,5–9,6) \cdot 10^{-6}$ K^{-1}; микротвердость 11–14 ГПа; $\sigma_{сж}$ 1000 МПа, $\sigma_{изг}$ 30–100 МПа; модуль упругости плотной керамики 100–200 ГПа при 293 К, пористой – 40–80 ГПа; скорость испарения $4,8 \cdot 10^{-7}$ кг/(м²·с) при 1206 °С и $98 \cdot 10^{-7}$ кг/(м²·с) при 1800 °С; теплопроводность 2,4 Вт/(м·К) при 1123 К.

Лит Неорганические соединения хрома Справочник, Л., 1981

В Л Балкевич

ЛАНТАНИ́ДЫ, см. *Редкоземельные элементы.*

ЛАНТАНОИДОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь металл–углерод (M—C). По хим. св-вам и способам получения аналогичны орг. производным Sc, Y и La и образуют вместе с ними общую группу орг. соед. редкоземельных элементов. Связь металл–орг. лиганд имеет в значит. степени ионный характер. Многие Л. с. неустойчивы, крайне легко окисляются и гидролизуются. Большинство из них содержат атом металла в степени окисления +3. Наиб. изучены циклопентадиенильные производные. Общий метод получения Л. с.:

$$MHal_3 + nM'R \rightarrow [MR_nHal_{3-n}] + nM'Hal$$

M' – Na, K, Mg, Be, Tl; R – орг. остаток

Соед. $[M(C_5H_5)_3]$ – твердые в-ва, возгоняющиеся в высоком вакууме. Циклопентадиенильные лиганды в разл. степени связаны с атомом металла, и часть из них служит мостиками между атомами последних. Легко образуют аддукты $[M(C_5H_5)_3L]$, где L – NH_3, ТГФ, PPh_3 и др. Соед. $[M(C_5H_5)_2Cl]$ в твердом состоянии – димеры с мостиковыми атомами Cl. Получают их общим методом, а также р-циями $[M(C_5H_5)_3]$ с MCl_3, HCl или NH_4Cl. Из этих соед. замещением атома хлора синтезируют разл. комплексы $[M(C_5H_5)_2R]$, где R – Alk, Ar, NH_2 и др. Известны также соед. $[M(C_5H_5)Hal_2(ТГФ)_3]$, где M – Sc, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Lu.

Циклооктатетраеновые соед. $K[M(cot)_2]$, где cot – дианион циклооктатетраена, M – Yb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, получены р-цией MCl_3 с $K_2(cot)$. Они устойчивы в атмосфере аргона до 360 °С. Анион $[Ce(cot)_2]^-$ имеет «сэндвичевую» структуру. Комплексы $[M(cot)Cl(ТГФ)_2]$, где M – Ce, Pr, Nd, Sm, полученные аналогично, в твердом состоянии димерны.

Аллильные соед. $[M(C_5H_5)_2(C_3H_5)]$, где M – Sc, Sm, Er, Ho, термически устойчивы, но крайне чувствительны к влаге и воздуху. Получают их из $[M(C_5H_5)_2Cl]$ и C_3H_5MgHal. В р-циях MCl_3 с C_3H_5Li образуются $Li[M(C_3H_5)_4]$, где M – Ce, Nd, Sm, Gd, Dy.

Алкильные и арильные Л. с. получают гл. обр. из литийорг. соед. и MCl_3. Известно небольшое число соед. типа $[MR_3]$, $[MR_3(ТГФ)_2]$, $[Li(MR)_4]$ и $[(LiL)_3M(CH_3)_6]$, где L – тетраметилэтилендиамин. Олефиновые и ацетиленовые комплексы практически не изучены из-за крайней нестабильности. Отдельные представители получены сокоиденсацией паров металла и орг. соединения.

Р-цией соответствующего металла с ртуть- или таллийорг. соед. получены $[MR_2]$, где M – La, Yb, Tm; R – фторарил, фенилэтинил, содержащие металл в степени окисления +2. Нек-рые лантаноиды реагируют с RI, давая [M(R)I], где M – Eu, Sm, Yb; R – Alk, Ar, напоминающие по хим. св-вам реактивы Гриньяра (см. *Гриньяра реакция*). При взаимод. р-ров Eu и Yb в жидком NH_3 с циклопентадиеном образуются неустойчивые $[M(C_5H_5)_2(NH_3)_n]$. Известен также комплекс Ce^{4+}–$[Ce(C_5H_5)_4]$ – устойчивое соед., хорошо раств. в орг. р-рителях.

Применяют Л. с. в виде индивидуальных в-в или чаще в составе каталитич. систем для полимеризации и метатезиса алкенов, гидрогенизации алкинов, деоксигенирования эпоксидов и сульфоксидов, восстановления альдегидов, превращения алкилгалогенидов в алканы.

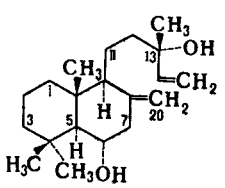
Лит Вязанкин Н С, Щелоков Р Н, Круглая О А, в кн Методы элементоорганической химии Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца Лантаноиды и актиноиды, кн 2, под общ ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, М, 1974, с. 905–14, Marks T J, Ernst R D, в кн Comprehensive organometallic chemistry, ed by G Wilkinson, v 3, Oxf, 1982, p 173–270, Schumann H [a o], «Polyhedron», 1987, v 6, № 5, Ernst R D, Marks T J, «J Organomet. Chem», 1987, v 318, p 29–82

Л Ф Рыбакова, Л В Рыбин

ЛАНТАНО́ИДЫ, см. *Редкоземельные элементы*

ЛАРВИЦИ́ДЫ, см *Инсектициды.*

ЛАРИКСО́Л [(6*S*, 13*S*)-лабда-8(20),14-диен-6,13-диол], мол. м. 306,43; бесцв. кристаллы, т. пл. 103–104 °С; $[\alpha]_D$ + 60° (этанол); не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях. Л. и его 6-моноацетат выделяют из живиц разл. видов лиственницы. При гидрировании Л. дает тетрагидроларикс ол, при дегидрировании – смесь 1,2,5-триметилнафталина и 1,7-диметилфенантрена. 6-Монотозилат Л. при восстановлении $LiAlH_4$ дает 13-эпиманоол. Нек-рые продукты превращения Л. обладают сильным запахом амбры и используются в парфюм. пром-сти.



Лит Влад П Ф, «Успехи химии», 1982, т 51, № 11, с 1129–56

П Ф Влад

ЛАССЕ́НЯ ПРО́БА, способ обнаружения азота, серы и галогенов в орг. соед. Для осуществления пробы анализируемое в-во сплавляют в пробирке с K или Na, сплав растворяют в воде и в отд. пробах определяют N, S и галогены характерными качеств р-циями. При наличии N в этих условиях образуется NaCN, к-рый с Fe^{2+} и Fe^{3+} дает темно-синий осадок берлинской лазури (идентичен турнбулевой сини). При наличии в анализируемом в-ве нитропарафинов, орг. азидов, диазоэфиров, солей диазония и нек-рых алифатич. полигалогенидов исследуемое соед. предварительно растворяют в CH_3COOH, добавляют цинковую пыль, кипятят до полного раств. Zn, упаривают досуха и остаток сплавляют с Na.

Наличие S обнаруживают по образованию черного осадка PbS после добавления к пробе $(CH_3COO)_2Pb$ или по появлению фиолетового окрашивания при добавлении р-ра нитропруссида натрия.

Галогены (кроме F) дают характерный осадок с $AgNO_3$ после подкисления разб. HNO_3. В присут. N пробу после подкисления нагревают на водяной бане для удаления HCN. Ион F обнаруживают по обесцвечиванию или желтому окрашиванию ализаринциркониевой индикаторной бумаги после подкисления пробы CH_3COOH. Способ предложен Ж Лассенем в 1843 г.

Лит Индентификация органических соединений, пер с англ, М, 1983, с 102

С И Обтемперанская

ЛА́ТЕКС НАТУРА́ЛЬНЫЙ (от лат. latex – жидкость, сок), млечный сок каучуконосных растений. Плантации геви бразильской (Hevea brasiliensis) главный пром источник Л. н., представляющего собой водную коллоидную дисперсию глобул *каучука натурального* диаметром 20–2 000 нм. Глобулы диаметром ⩾ 400 нм, доля к-рых составляет 4%,

содержат 85% всего НК. Агрегативная устойчивость глобул обеспечивается отрицательно заряженной гидратированной белковой оболочкой. Свежий Л. н. имеет pH ок. 7, γ 40–45 мН/м, содержит 37–41% (по массе) сухих в-в, в т. ч. 35–38% НК, до 2,5% белков, до 1% золы и др.

Для предотвращения коагуляции и гниения в Л. и., извлекаемый путем надреза коры дерева (т. наз. подсочки), вводят до 0,8% NH_3, а также 0,2% пентахлорфенолята Na, 0–25% буры и др. Большое содержание NH_3 затрудняет переработку, поэтому для нек-рых целей выпускают низкоаммиачные (до 0,2% NH_3) сорта Л. н. с добавками 0,05% тетраметилтиурамдисульфида или диэтилдитиокарбамата Na и 0,03% ZnO. Л. н. иногда подвергают вулканизации (2–3 ч, 70 °С, в присут. серы, ультраускорителя, напр. диметилдитиокарбамата Zn или Na, и ZnO). Такой латекс, наз. вультекс, перерабатывают, не применяя вулканизации. В небольших кол-вах производится химически модифицированный, напр. карбоксилированный, Л. н.

Для транспортировки и переработки Л. н. концентрируют, в осн. центрифугированием (ок. 90% всего товарного колва), сливкоотделением, а также упариванием. Содержание сухих в-в в концентрате 60–62% (в т. ч. каучука ок. 60%), при упаривании – более 72% (в т. ч. каучука до 68%).

Перед переработкой в латекс вводят вулканизующие агенты, противостарители, регуляторы устойчивости и вязкости и др. ингредиенты в виде водных дисперсий и р-ров. Осн. методы переработки в изделия – макание, ионное отложение, желатинирование, термосенсибилизация – включают формирование каучукового геля в тонком слое или в объеме, сушку и вулканизацию. Из Л. н. получают НК, готовят тонкослойные «маканые» (в т. ч. медицииские) и губчатые изделия, нити, клеи и др. (см. также *Латексы синтетические*).

При получении и переработке Л. н. энергозатраты и загрязнение среды обитания минимальны. Изделия из латекса обладают высокими физ.-мех. св-вами. Однако удаленность плантаций от потребителей, невозможность широко варьировать св-ва изделий в зависимости от назначения ограничивают объем потребления, к-рый в 80-х гг. составил 300–320 тыс. т/год (7–8% от потребления НК).

Лит. см. при ст. *Латексы синтетические.* *В. Л. Кузнецов.*

ЛАТЕКСНЫЕ КРАСКИ, то же, что *водоэмульсионные краски.*

ЛАТЕКСЫ СИНТЕТИЧЕСКИЕ, водные коллоидные дисперсии синтетич. полимеров (сополимеров). Получают: 1) эмульсионной полимеризацией (сополимеризацией) с послед. отгонкой непрореагировавших мономеров и, если необходимо, концентрированием, обычно в ротационных турбулентно-пленочных испарителях; 2) диспергированием в воде, содержащей ПАВ, р-ров твердых неэмульсионных каучуков, напр. синтетич. полиизопрена, бутилкаучука, полиизобутилена, этилен-пропиленового, хлорсульфированного полиэтилена, с послед. отгонкой орг. р-рителя и концентрированием (такие латексы наз. искусственными). Объем выпуска их по сравнению с выпуском собственно Л. с. невелик. Средний диаметр глобул полимеров в Л. с. порядка $10-10^2$ нм, в искусственных – до 10^3 нм; кривая распределения по размерам включает широкий набор глобул, особенно в искусств. латексах.

Товарные Л. с., в отличие от латексов-полупродуктов, получаемых при произ-ве эмульсионных каучуков, должны обладать специфич. св-вами (устойчивостью, определеиной вязкостью, миним. т-рой пленкообразования), от к-рых зависят условия их переработки; св-ва изделий из них (определяются на пленках) зависят от природы полимера.

Агрегативная стабильность Л. с. обеспечивается молекулами или ионами гидратированного ПАВ (эмульгатора), адсорбированного на пов-сти глобул. С увеличением кол-ва адсорбированного ПАВ повышается устойчивость Л. с. к большинству коагулирующих воздействий, напр. механическому, замораживанию, введению электролитов. Наиб. широко используют анионные ПАВ (соли карбоновых, смоляных и сульфоновых к-т или сульфоэфиров). Из неионных ПАВ применяют продукты конденсации этиленоксида с жирными к-тами, спиртами, алкилфенолами и др., из катионных – гл. обр. соли замещенных амиов. Анионные ПАВ обеспечивают устойчивость латексов в оси. в щелочной среде, катионные – в кислой, неионные – в широком диапазоне значений pH.

Большинство Л. с. имеет концентрацию более 40%, а латексы для изготовления пенорезины (см. *Пористая резина*) – более 60%. С повышением концентрации вязкость возрастает, а с повышением размеров глобул снижается. Поэтому для получения низковязких высококонцентрир. Л. с. глобулы предварительно укрупияют, напр. продавливанием латекса через узкую щель (т. наз. агломерация под давлением).

Бутадиен-стирольные Л. с. – основные по объему произ-ва. Их получают при соотиошении бутадиена и стирола от 90:10 до 15:85. С увеличеиием содержания звеньев стирола в макромолекуле снижается эластичиость пленок и возрастает миним. т-ра пленкообразования. Аналогичная закономерность наблюдается при увеличении содержания звеньев акрилонитрила в макромолекулах бутадиен-нитрильных Л. с.; при этом возрастает адгезия пленок из этих латексов к полярным субстратам и, что особенно ценно, уменьшается иабухание их в углеводородах.

Большое значение имеют также Л. с. сополимеров эфиров акриловой к-ты с бутадиеиом, стиролом, акрилоиитрилом или др. непредельными соединениями. Отсутствие двойных связей в основной цепи определяет высокую устойчивость плеиок из этих латексов к разл. видам старения, а наличие полярных групп – масло- и бензостойкость. Т-ру стеклования сополимера варьируют изменением природы акрилата.

По физ.-хим. характеристикам пленки хлоропреновых Л. с. приближаются к пленкам из натурального латекса. Они отличаются газонепроницаемостью, устойчивостью к действию света, озона, масел, хорошими адгезионными св-вами, самозатухаемостью. Пленки Л. с. сополимеров винил- или винилиденхлорида с бутадиеном обладают высокой хим. стойкостью, пленки Л. с. сополимеров винилпиридинов с бутадиеном и стиролом обеспечивают высокую адгезию резины к корду. Пленки из Л. с. фторсополимеров, напр. винилиденфторида с гексафторпропиленом или трифторхлорэтиленом, характеризуются высокой термостойкостью и устойчивостью к действию агрессивных сред.

Уретановые Л. с. сиитезируют из форполимеров, получеиных из полиэфиров и ароматич. диизоциааиатов, в присут. воды, аминов или аминоспиртов, уретановые искусств. латексы – диспергированием полиуретанов на основе гликолей и диизоцианатов. Пленки из этих латексов сочетают высокую прочность и эластичность с сопротивлением истиранию, устойчивостью к действию масел и окислителей.

К Л. с. относят также дисперсии поливинилацетата, полученные суспензионной полимеризацией винилацетата обычно в присут. поливинилового спирта. Латексы грубодисперсны, средний диаметр частиц 2–3 мкм.

Л. с. модифицируют разл. способами. Так, их карбоксилируют, для чего, напр., эмульсионную полимеризацию проводят в присут. метакриловой к-ты (см. *Карбоксилатные каучуки*). Получаемые карбоксилатные Л. с. отличаются повыш. агрегативной стабильностью, способностью давать прочные вулканизаты в присут. двухвалентных катионов (Zn, Ca, Mg) без использования обычных вулканизующих агентов; пленки из этих латексов характеризуются высокой адгезией. Выпускается широкий ассортимент карбоксилатных Л. с. на основе разл. полимеров. Изменяя состав мономеров в процессе синтеза, получают латексы с неоднородными по составу глобулами. Готовые латексы модифицируют прививкой к полимерам мономеров, содержащих функциональные группы, реакционноспособными олигомерами, совмещением полимеров разл. латексов.

Получение большинства латексных изделий включает след. стадии: приготовление латексных смесей, формирование геля, сушку и *вулканизацию*. Латексные смеси готовят, добавляя к латексу водные р-ры или коллоидные дисперсии ингредиентов: регуляторы устойчивости, вязкости и pH

водной фазы, наполнители, противостарители, вулканизующие агенты, красители, антивспениватели, антисептики и др. Состав латексных смесей зависит от природы латекса и его назначения.

Изделия получают обычно методом макания (формированием геля на пов-сти формы, погруженной в латекс); разновидность этого способа – ионное отложение (на пов-сть формы предварительно наносят слой электролита, дестабилизирующего латексную смесь) Нек-рые изделия получают формированием геля методом термосенсибилизации на предварительно подогретых формах В этом случае в латексную смесь вводят агенты, напр поливинилметиловый эфир, дестабилизирующие глобулы полимера при действии повыш. т-р.

После извлечения формы из латексной смеси гель высушивают и вулканизуют, повышая т-ру до 120 130 °С. Полученные изделия снимают с формы, промывают и сушат. Таким способом получают перчатки, радиозондовые оболочки, мед изделия.

Процессы переработки латексов характеризуются малой токсичностью, отсутствием пожаро- и взрывоопасности.

Л.с. используют также для получения клеев (см. *Клеи синтетические*), красок (см. *Водоэмульсионные краски*). Их используют в качестве связующих при получении бумаги, картона, нетканых материалов с целью повышения их прочности, масло- и бензостойкости, в пропиточных составах для шинного корда с целью повышения прочности его связи с резиной, для аппретирования ковровых изделий, дублирования тканей, для обработки (лакирования) натуральной и искусств. кожи, для придания эластичности бетону (см. *Полимербетон*) и др.

Мировое произ-во Л.с. в 1-й пол. 80-х гг. составляло ок. 1,5 млн. т/год.

Лит Энциклопедия полимеров, т 2, М, 1974, с 40 46, 48 57, Еркова Л Н, Чечик О С., Латексы, Л, 1983, Латексы свойства, модификация, ассортимент, М, 1984 (ЦНИИТЭНефтехим), Polymer latices and their applications, ed by K.O Calvert, L, 1982

В Л Кузнецов

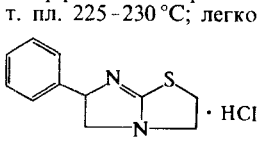
ЛАТУ́НИ, см. *Меди сплавы.*

ЛАУРИ́НОВАЯ КИСЛОТА́ (додекановая к-та) $CH_3(CH_2)_{10}COOH$, мол. м. 200,31; бесцв. кристаллы; т. пл. 44 °С, т. кип. 298,9 °С, 176 °/15 мм рт.ст; d_4^{50} 0,8679; n_D^{50} 1,4304; C_p^0 431,49 кДж/(моль·К) (50 °С); $\Delta H_{пл}^0$ 36,03 кДж/моль, $\Delta H_{исп}^0$ 81,30 кДж/моль (164 °С); η 6,877 мПа·с (50 °С), γ 26,0 мН/м (75 °С); раств. в орг. р-рителях, плохо в воде (0,06% при 20 °С), в 100 г к-ты раств. 2,41 г воды (при 42,7 °С) По хим. св-вам Л. к.– типичный представитель *карбоновых кислот.*

Л. к входит в состав триглицеридов животных жиров, содержится в лавровом и пальмоядровом маслах, масле бабассу, во фракциях $C_{10}-C_{13}$ и $C_{10}-C_{16}$ синтетич жирных к-т, откуда ее выделяют ректификацией. Производные Л. к. широко применяют в качестве ионных и неионных ПАВ. Наиб важные из них: Na-соли самой Л. к., ее 2-сульфоэтилового эфира и 2-сульфоэтиламида, диэтаноламид Л. к , лаурат ДЭГ (смесь 90% моно- и 10% диэфиров Л к. и этиленгликоля), последний используется также как пластификатор. Пероксид лауроила $(C_{11}H_{23}COO)_2$ – инициатор полимеризации и отвердитель полиэфирных смол. Метиловый и этиловый эфиры Л. к – душистые в-ва с фруктовым запахом.

Д В Иоффе

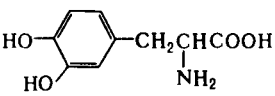
ЛЕВАМИЗО́Л (гидрохлорид 2,3,5,6-тетрагидро-6-фенилимидазо[2,1-*b*]тиазола, декарис), мол м 240,5; бесцв. аморфный или кристаллич порошок; т. пл. 225-230 °С; легко раств. в воде.



Хорошо всасывается из желудочно-кишечного тракта и накапливается в крови (макс. концентрация до 0,7 мкг/мл через 2 ч) Метаболизирует в печени, выводится преим. почками и кишечником Период полувыведения ок 4 ч. Противоглистное и иммуномодулирующее ср-во Механизм противоглистного действия связан с парализующим действием препарата на гладкую мускулатуру чувствительных к нему видов гельминтов благодаря нарушению анаэробного гликолиза и превращения фумаровой кислоты в янтарную кислоту из-за избират. ингибирования сукцинат-дегидрогеназы. В качестве иммуномодулирующего средства стимулирует клеточные факторы иммунитета.

Г. Я Шварц

ЛЕВОДО́ПА [(−)-3-(3,4-дигидроксифенил)-L-аланин, левопа], мол. м. 197,19; бесцв. кристаллы; плохо раств. в воде, не раств. в диэтиловом эфире, этаноле, хлороформе.



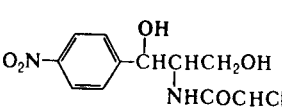
Получают микробиол. синтезом из L-тирозина или ферментативным гидроксилированием L-фенилаланина. Прир. соед. (дофа) образуется в организме млекопитающих из L-тирозина как промежут. продукт при биосинтезе катехоламинов; при декарбоксилировании превращ. в *дофамин.*

Применяют для лечения паркинсонизма. Действие Л. основано на способности проникать через гематоэнцефалич. барьер и способствовать более эффективному образованию дофамина в тканях мозга. Возможны побочные эффекты (диспепсич. явления, гипотония, сердечные аритмии, головная боль, гипергидроз и др.), связанные с превращ. Л. в дофамин в периферич. тканях. Для уменьшения побочных эффектов и усиления лечебного действия разработаны комбинир. препараты, напр. наком, синемет, к-рые содержат Л. и ингибиторы периферич. декарбоксилирования L-аминокислот.

Лит · Харкевич Д А., Фармакология, М, 1980, с 168, Машковский М Д, Лекарственные средства, 9 изд, т 1, М, 1984, с. 161

Р А Альтшулер

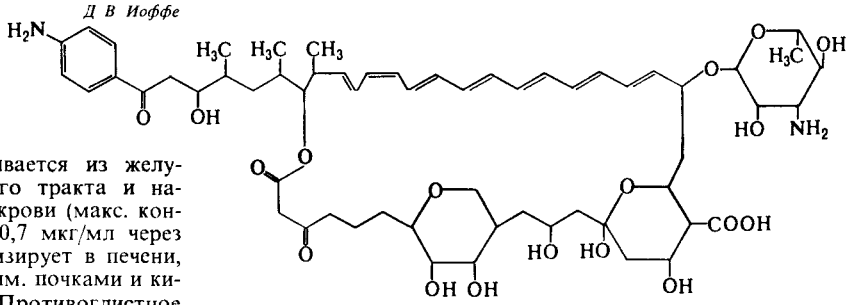
ЛЕВОМИЦЕТИ́Н [D-(−)-*трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-дихлорацетиламино-1,3-пропандиол, хлоромицетин, хлорамфеникол], бесцв. кристаллы; т. пл. 150,5–151,5 °С; $[\alpha]_D^{25}$ −25,5° (этилацетат), $[\alpha]_D^{27}$ + 18,6 ° (этанол, 4,9%); плохо раств. в воде, хорошо – в этаноле, пиридине, этилен- и пропиленгликоле. Выделен из культуральной жидкости Streptomyces venezuelae. В пром-сти получают 10-стадийным синтезом из стирола. В порошке, а также в нейтр. и слабокислых р-рах Л. устойчив, при pH > 10 быстро инактивируется.



Л. активен против многих грамположит. и грамотрицат. микробов, риккетсий, спирохет, хламидий. Антибактериальное действие его весьма специфично и связано с нарушением белкового синтеза на стадии переноса аминокислот от аминоацилтранспортной РНК на рибосомы. Небольшие изменения в структуре молекулы Л. ведут к уменьшению или полной потере его активности.

С Е Есипов

ЛЕВОРИ́Н, полиеновый антибиотик, продуцируемый актиномицетом Actinomyces levoris. Представляет собой смесь компонентов, основной компонент имеет строение ф-лы I.

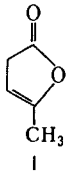


I

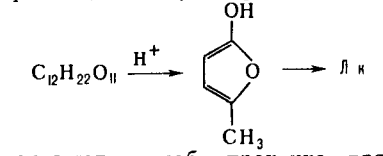
Аморфный порошок желтого цвета без вкуса и запаха, не раств в воде, хлороформе и ацетоне, слабо раств в этаноле, разрушается под действием света влаги и высоких т-р, ионизируется в кислой и щелочной средах, в УФ спектре $\lambda_{макс}$ 358 360, 378 380 и 400 404 нм

Л активен в отношении дрожжевых грибков, в частности Candida и нек-рых простейших (трихомонады и др) в концентрациях 0,001–0,003 мкг мл Оказывает лечебный эффект при аденоме предстательной железы В медицине используют водорастворимую Na-соль *Г Я Шварц*

ЛЕВУЛИНОВАЯ КИСЛОТА (4-оксовалериановая к-та, β-ацетилпропионовая к-та) $CH_3COCH_2CH_2COOH$, мол м 116,11, бесцв кристаллы, т пл 37 °C, т кип 246 °C, d_4^{20} 1,1335, n_D^{20} 1,396, раств в воде, этаноле, диэтиловом эфире, pK_a 4,62 (25 °C) Образует производные как по карбонильной, так и по карбоксильной группам При длит нагревании дает еноллактон (ф-ла I) При восстановлении превращ в валеролактон Образуется Л к при действии разб неорг к-т на углеводы сахарозу, крахмал, глюкозу, напр



I



Л к используют в лаб практике для расщепления оксимов и гидразонов кетонов и для их количеств определения Она применяется также в произ ве лекарств, при хромировании, как флюс для пайки

Na-Соль – антифриз, Ca- и Mg-соли стимуляторы роста растений *Д В Иоффе*

ЛЕГИРОВАНИЕ (от лат ligo – связываю, соединяю), введение добавок в металлы, сплавы и полупроводники для придания им определенных физ , хим или мех св-в Материалы, подвергнутые Л , наз легированными К ним относятся легированные стали и чугуны, легированные цветные металлы и сплавы, легированные *полупроводники* Для Л используют металлы, неметаллы (C, S, P, Si, B, N_2 и др), ферросплавы (см *Железа сплавы*) и лигатуры – вспомогат сплавы, содержащие легирующий элемент Напр , осн легирующие элементы в сталях и чугунах – Cr, Ni, Mn, Si, Mo, W, V, Ti, Al, Nb, Co, Cu, в *алюминия сплавах* Si, Cu, Mg, Ni, Cr, Co, Zn, в *магния сплавах* – Zn, Al, Mn, Si, Zr, Li, в *меди сплавах* – Zn, Sn, Pb, Al, Mn, Fe, Ni, Be, Si, P, в *титана сплавах* – Al, Mo, V, Mn, Cu, Si, Fe, Zn, Nb

Л – качеств понятие В каждом металле или сплаве из-за особенностей производств процесса или исходного сырья присутствуют неизбежные примеси Их не считают легирующими, т к они не вводились специально Напр , уральские железные руды содержат Cu, керченские As, в сталях, полученных из этих руд, также имеются примеси соотв Cu и As Использование луженого, оцинкованного, хромированного и др металлолома приводит к тому, что в получаемый металл попадают примеси Sn, Zn, Sb, Pb, Ni, Cr и др

При Л металлов и сплавов могут образовываться твердые р-ры замещения, внедрения или вычитания, смеси двух и более фаз (напр , Ag в Fe), интерметаллиды, карбиды, нитриды, оксиды, сульфиды бориды и др соед легирующих элементов с основой сплава или между собой

В результате Л существенно меняются физ -хим характеристики исходного металла или сплава и, прежде всего, электронная структура Легирующие элементы влияют на т-ру плавления, область существования аллотропич модификаций и кинетику фазовых превращений, характер дефектов кристаллич решетки, на формирование зерен и тонкой кристаллич структуры, на дислокац структуру (затрудняется движение дислокаций), жаростойкость и коррозионную стойкость, электрич магн , мех , технол (напр свариваемость, шлифуемость, обрабатываемость резанием), диффузионные и мн др св-ва сплавов

Л подразделяют на объемное и поверхностное При объемном Л легирующий элемент в среднем статистически распределяется в объеме металла В результате поверхностного Л легирующий элемент сосредоточивается на пов-сти металла Л сразу неск элементами, определенное содержание и соотношение к-рых дает возможность получить требуемый комплекс св-в, наз комплексным Л и соотв сплавы – комплекснолегированными Напр , в результате Л аустенитной хромоникелевой стали вольфрамом ее жаропрочность возрастает в 2–3 раза, а при совместном использовании W, Ti и др элементов – в 10 раз

Условно различают понятия Л , микролегирование и модифицирование При Л в сплав вводят 0,2–0,5% по массе и более легирующего элемента, при микролегировании – чаще всего до 0,1%, при модифицировании – меньше, чем при микролегировании, или столько же, однако задачи, решаемые микролегированием и модифицированием, разные Микролегирование эффективно влияет на строение и энергетич состояние границ зерен, при этом предполагается, что в сплаве будут реализованы два механизма упрочнения – благодаря Л твердого р-ра и в результате дисперсионного твердения Модифицирование способствует в процессе кристаллизации измельчению структуры, изменению геом формы, размеров и распределения неметаллич включений, изменению формы эвтектич выделений, в целом улучшая мех св-ва Для микролегирования используют элементы, обладающие заметной р-римостью в твердом состоянии (более 0,1 ат %), для модифицирования обычно служат элементы с ничтожной р-римостью ($\leqslant$ 0,1 ат %)

Осн способ объемного Л – сплавление основного элемента с легирующими в печах (конвертеры, дуговые, индукционные, тигельные, отражательные, пламенные, плазменные, электронолучевые, вакуумно-дуговые и др) При этом часто возможны большие потери особенно активных элементов (Mg, Cr, Mo, Ti и др), взаимодействующих с O_2 или N_2 С целью уменьшения потерь при выплавке и обеспечения более равномерного распределения легирующего элемента в объеме жидкой ванны используют лигатуры Др способы объемного Л – механическое Л , совместное восстановление, электролиз, плазмохим р-ции Мех Л осуществляют в установках – аттриторах, представляющих собой барабаи, в центре к-рого имеется вал с насаженными на него кулачками В барабан засыпают порошки компонентов будущего сплава При вращении и ударе кулачков по мех смеси происходит постепенное «вбивание» легирующих элементов в осиову При многочасовой обработке удается получать равномериое распределение элементов в сплаве При совместном восстановлении смешивают порошки оксидов компонентов сплава с восстановителем, напр с CaH_2, и нагревают При этом CaH_2 восстанавливает оксиды до металлов, одновременно протекает диффузия компонентов, приводящая к выравниванию состава сплава Образовавшийся CaO отмывают водой, а сплав в виде порошка идет на дальнейшую переработку При металлотермич восстановлении в качестве восстановителей используют металлы – Ca, Mg, Al, Na и др

Поверхностное Л осуществляют в слое до 1–2 мм и используют для создания особых св-в на пов-сти изделия В основе большинства процессов (в сочетании с термич обработкой) лежит диффузионное насыщение из газовой или жидкой (напр , *цементация*) фазы, *химическое осаждение из газовой фазы* К таким процессам относят алитирование (насыщающий элемент Al), науглероживание (C), цианирование (CN), азотирование (N), борирование (B) и т д По твердофазному методу на пов-сть металла наносят легирующий элемент или сплав в виде слоя нужной толщины, далее к -л источником энергии (лазерное облучение, плазменная горелка, ТВЧ и др) пов-сть оплавляется и на ней образуется новый сплав Общее назв перечисл процессов – химико-термич обработка

От всех выше приведенных методов отличается способ ионной имплантации, суть к-рого заключается в том, что пов-сть металла (или полупроводника) бомбардируют в

вакууме потоком ионов к.-л. элемента Энергия ионов настолько велика, что они внедряются в кристаллич. решетку легируемого элемента, проникая на нужную глубину. Затем проводят отжиг для устранения дефектов в кристаллах. С помощью этого метода производят материалы со статистически равномерным распределением не растворяющихся друг в друге элементов и т. обр получают структуры, к-рые нельзя получить никакими др. способами.

Л. применялось уже в глубокой древности, в России – с 30-х гг. 19 в.

Лит Металлургия стали, под ред В И Явойского и Ю В Кряковского, М, 1983, Гуляев А П, Металловедение, 6 изд, М, 1986 См также лит при статьях о сплавах Al, Fe, Cu и др *С Б Масленков*

ЛЕДЯНЫЕ КРАСИТЕЛИ, то же, что *азогены*.

ЛЕЙКАРТА – ВАЛЛАХА РЕАКЦИЯ, получение аминов восстановительным аминированием альдегидов или кетонов под действием формиата аммония, формамида или их N-замещениых, а также смеси эквимолярных кол-в NH_3, первичных или вторичных аминов и муравьиной к-ты, напр.:

$$RR'CO + HCONR''R''' \longrightarrow RR'CHNR''R''' \quad (-CO_2)$$

Р-цию осуществляют при 50–200 °С в муравьиной или в уксусной к-те или без р-рителя. Иногда применяют катализаторы – хлориды Mg, Zn или Fe, $(NH_4)_2SO_4$, катализаторы гидрирования. Выходы коиечных продуктов 70–75%. N-Алкил- и N,N-диалкилформамиды реагируют труднее формамида, N-арилформамиды – значительно легче.

Л.–В. р. позволяет проводить восстановит. аминирование карбонильиых соед., содержащих группы, чувствительные к воздействию восстанавливающих агентов, напр.:

$$n\text{-}O_2NC_6H_4COCH_3 + HCONH_2 \xrightarrow{140\,^\circ C} \rightarrow n\text{-}O_2NC_6H_4CH(NH_2)CH_3$$

При наличии в молекуле одновременно альдегидной и кетонной групп р-ция проходит в первую очередь обычно по альдегидной группе.

Модификация Л.–В р.– получение N-метилированных амиов при взаимод. первичных или вторичных аминов с формальдегидом и муравьиной к-той (р-ция Эшвейлера – Кларка), напр.:

$$R_2NH + CH_2O + HCOOH \xrightarrow{100\,^\circ C} R_2N{-}CH_3\ (10\text{–}80\%)$$

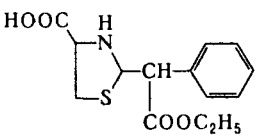
Довольно жесткие условия проведения Л.–В. р. (до 200 °С) во мн. случаях ограничивают область ее применения; так, напр., в р-ции не м.б. использованы α,β-непредельные альдегиды и кетоны. Побочиая р-ция – альдольная конденсация.

Реакция открыта Р. Лёйкартом в 1885, позднее подробио изучалась О. Валлахом.

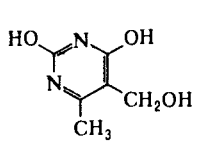
Лит Богословский Б М, в кн Реакции и методы исследования органических соединений т 3, М, 1954, с 253–314, Бюлер К, Пирсон Д, Органические синтезы, пер с англ, ч 1, М, 1973, с 486–88, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 11, Stuttg, 1957, S 648–65 *Л А Яновская*

ЛЕЙКО... (от греч leukós – белый), составная часть названий для обозначения бесцв или слабоокраш. форм орг. соед (обычно красителей и индикаторов), образующихся, как правило, при восстановлении окраш. форм (см. *Лейкосоединения*). Применяется также в названиях разновидностей горных пород, обогащенных светлоокраш. минералами (напр., лейкобазальт), и в тривиальных названиях лек. препаратов (лейкомицин, лейкоген и др.).

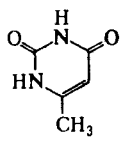
ЛЕЙКОПОЭЗА СТИМУЛЯТОРЫ, лек. ср-ва, стимулирующие деятельиость костного мозга и вызывающие увеличение содержания лейкоцитов в крови Относятся к разл классам хим. соединений. Среди них низкомол пептиды, получаемые из передней доли гипофиза крупного рогатого скота или свиней (эритропоэтин); нуклеинат натрия; 3-октадецилокси-1,2-пропандиол (батилол) $C_{18}H_{37}OCH_2CH(OH)CH_2OH$, 2-(α-этоксикарбонилбензил)тиазолидин-4-карбоновая к-та (лейкоген, ф-ла I); 5-гидроксиметил-6-метилпиримидин-2,4-диол (пентоксил) (II), 6-метил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2,4-дион (метилурацил, метацил, III) и др. Св-вами Л. с. обладают также аидрогены, анаболич. ср-ва, витамины. Механизм действия Л. с. не установлен.



I



II

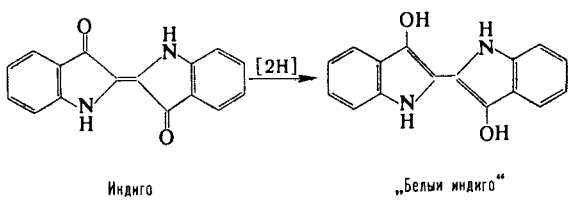


III

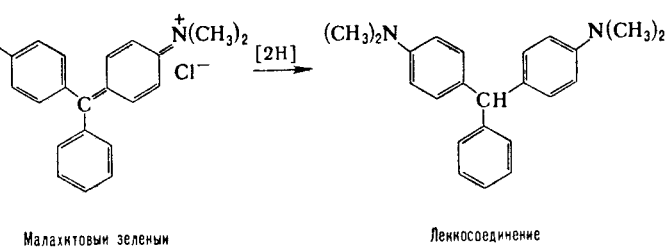
Применяют при лейкопении – гематологич симптоме, наблюдающемся при заболеваииях системы крови, а также при воздействии на организм ионизирующего излучения, хим. в-в, напр бензола, мышьяка, ДДТ и др, лек. препаратов (цитостатич., антитиреоидных, антибиотиков, сульфаниламидных и др)

Лит Кассирский И А, Алексеев Г А, Клиническая гематология, 4 изд, М, 1970 *Г Я Шварц*

ЛЕЙКОСОЕДИНЕ́НИЯ красителей, восстановл формы индигоидных, трифенилметановых, хинониминовых, антрахиноновых, сернистых и нек-рых др. красителей. Обычно при переходе красителей в Л восстановлению подвергаются экзоциклич. двойные связи, такие, как C=O, C=NR, C=C, или дисульфидные связи S–S сернистых красителей, что приводит (для первых трех) к изменению характера связей в ароматич. остатках, напр. к переходу хиноидных колец в бензоидные Меняется, как правило, и цвет. Л. бесцветны или слабоокрашены, напр.:



Индиго „Белый индиго"



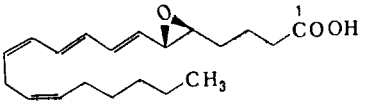
Малахитовый зеленый Лейкосоединение

Л. легко окисляются в исходные красители, напр. O_2 воздуха, PbO_2, Cl_2, H_2O_2. Na-Соли Л. нерастворимых в воде кубовых, индигоидных или сернистых красителей хорошо раств в воде, обладают повыш. сродством к целлюлозным волокнам, такие соли широко используют в кубовом крашении (см *Кубовые красители*) Восстановление красителей осуществляют, напр, $Na_2S_2O_4$ или гидроксиметансульфинатом Na (ронгалитом, $HOCH_2SO_2Na$) в щелочной среде Для удобства в применении нек-рые красители выпускают в виде сернокислых эфиров Л. (напр, *кубозоли*). Нек-рые Л., напр. лейкохинизарин, лейко-1,4-диаминоантрахинон, более реакционноспособны, чем исходные красители, и служат промежут продуктами в синтезе кислотных и дисперсных красителей.

Лит Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд, М, 1984 *С И Попов*

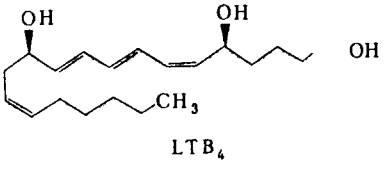
ЛЕЙКОТРИЕ́НЫ (LT), производные полиеновых к-т, содержащие в молекуле три сопряженные двойные связи, а также (наряду с др заместителями) гидроксигруппу в положении 5 или эпоксигруппу в положении 5,6, выполняют ф-ции прир биорегуляторов.

Известно 6 типов Л.– A, B, C, D, E и F (см. ф-лы I – III, Glu – остаток глутаминовой к-ты, Gly – глицина). Внутри



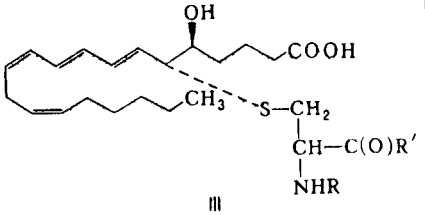
LTA_4

I



LTB_4

II



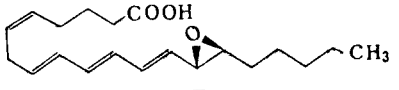
III

LTC_4: R = Glu, R′ = Gly

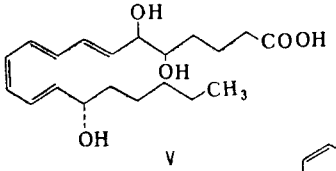
LTD_4: R = H, R′ = Gly

LTE_4: R = H, R′ = OH

LTF_4: R = Glu, R′ = OH

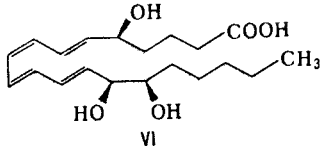


IV



V

Липоксин A



VI

Липоксин B

каждого типа различают три серии Л, отличающиеся числом двойных связей (обозначают цифрами 3,4, 5 или 6 в ниж. индексе в зависимости от числа двойных связей). Большинство Л – нестабильные соед., и, как правило, их можно охарактеризовать только в виде производных. Так, для метилового эфира LTA_4 т пл 28–32 °C, $[\alpha]_D^{20}$ −27° (гексан). Все Л имеют характерный УФ спектр с тремя максимумами поглощения, напр. для спектра LTB_4 в метаноле $\lambda_{макс}$ 260 (ε 3,8·10⁴), 270,5 (ε 5,0 10⁴) и 281 нм (ε3,9·10⁴), для LTC_4 $\lambda_{макс}$ 270 (ε 3,2·10⁴), 280 (ε 4,0·10⁴) и 290 нм (ε 3,1·10⁴)

В организме животных обнаружены структурные изомеры Л.-т. наз. **липотриены** (см., напр., ф-лу IV). В отличие от Л. они содержат гидроксигруппу в положении 15 или эпоксигруппу в положении 14, 15. Принципиально новый класс метаболитов эйкозаполиеновых к-т, родственных Л., – **липоксины**, имеющие в молекуле 4 сопряженные двойные связи и 3 гидроксигруппы (V – VI).

Серосодержащие (пептидные) Л. (LTC_4 и др.) образуются в разл. нормальных и траисформированных клетках млекопитающих (лейкоцитах, моиоцитах, макрофагах, в базофилах крыс, больных лейкемией и др.). Более широко распространены Л. типов А и В. Они найдены не только у животных, но и в нек-рых растениях, напр. картофеле.

Л. не иакапливаются в тканях, а синтезируются в ответ на определенные стимулы. Они участвуют в воспалит. р-циях и являются медиаторами анафилаксии (аллергической р-ции немедленного типа, развивающейся в ответ на присутствие аллергена). Для пептидиых Л. более характерио миотропное действие (сокращение гладкой мускулатуры желудочно-кишечного тракта, бронхов, паренхимы легких, кровеносных сосудов). LTB_4 проявляет выраженное лейкотропное действие – вызывает агрегацию, хемотаксис (иаправлениое движение) и хемокинезис (повышение подвижности) лейкоцитов – и является активным ионофором для Ca^{2+}. Установлено, что в ряде случаев физиол. действие Л. опосредовано их взаимодействием со специфич. рецепторами. Липоксины стимулируют хемотаксис лейкоцитов и агрегацию тромбоцитов.

Биосинтез Л., липотриеиов и липоксинов осуществляется через промежут. реакциониоспособные гидропероксиды (соотв. через 5- или 15-гидропероксиэйкозаполиеновые и 5,15-дигидропероксиэйкозаполиеновые к-ты), к-рые образуются в результате окисления эйкозаполиеновых к-т при участии 5- или (и) 15-липооксигеиаз. Моногидропероксиэйкозаполиеновые к-ты далее превращаются в нестабильный эпоксид типа А, из к-рого образуются Л. др. типов. Осн. путь катаболизма Л. – их ω-окисление с образованием 20-гидрокси- и 20-нор-19-карбоксипроизводных.

В лаб. условиях Л. получают из полиеновых к-т с использованием ферментативных р-ций или синтезируют с помощью р-ции Виттига, осуществляя коиденсацию углеводородного и карбоксилсодержащего фрагментов. Для количеств определения Л. обычно используют высокоэффективную жидкостную хроматографию и радиоиммунный анализ (используются мечеиные радиоактивными атомами антигены).

Вследствие важиой роли Л. в патогенезе таких заболеваний, как бронхиальиая астма, проводится интенсивный поиск лек. ср-в, блокирующих биосинтез Л. или их рецепторов.

Лит Будницкая Е В., «Успехи биологической химии», 1985, т 26, с 269–77, Евстигнеева Р П, Мягкова Г И, «Успехи химии», 1986, т 55, в 5 с 843–78, Современные направления в органическом синтезе, пер с англ, М, 1986, с 12–28, Leukotrienes and other lipoxygenase products, ed by P Samuelsson, R Paoletti, N Y, 1982, Schewe T, Rapoport S M, Kühn H, в сб Advances in enzymology and related areas of molecular biology, v 58 1986, p 191–272, Kühn H [a o], «Europ J Biochem», 1987, v 169, № 3, p 593–601

В В Безуглов, В З Ланкин

ЛЕЙЦИ́Н (2-амиио-4-метилпентановая к-та, 2-амино-4-метилвалериаиовая к-та, Leu, L) $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$, мол. м 131,17; бесцв. кристаллы; для D,L-, D- и L-Л. т. пл. соотв. 332, 293 и 293–295 °C (плавятся с разл.); для L-Л $[\alpha]_D^{20}$ +15° (концеитрация 4 г в 100 мл 20%-иой HCl); ограниченно раств в воде, плохо в этаиоле, раств. в водных р-рах к-т и щелочей, не раств. в диэтиловом эфире. При 25 °C pK_a 2,36 (COOH) и 9,6 (NH_2); p*I* 6,04.

По хим св-вам Л. – типичная алифатич. α-*аминокислота*, L-Л. – необходимый компонент пищи для человека и животных (незаменимая аминокислота). Встречается во всех организмах в составе молекул белков и пептидов. D.-Л. входит в состав грамицидина А (см. *Ионофоры*) и нек-рых др. прир. в-в.

Биосинтез L-Л в растениях и бактериях осуществляется из 2-оксо-3-метилбутановой к-ты через 2-оксо-4-метилпентановую к-ту, из к-рой в результате переаминирования образуется Л. В организме животных Л. метаболизирует до 2-оксо-4-метилпентановой к-ты, из к-рой в результате даль-

нейших превращ. образуется 3-гидрокси-3-метилглутарилкофермент А (промежут. соед. в синтезе стероидов), а затем ацетоуксусная к-та и ацетилкофермент А (участвует в цикле трикарбоновых к-т и в биосинтезе жирных к-т). Синтетически Л. может быть получен из ациламиномалонового эфира или 3-метилбутаналя (изовалерианового альдегида).

В спектре ПМР L-Л. в D_2O хим. сдвиги (в м.д.) 3,737 (α-Н.), 1,72 (β-Н), 1,723 (γ-Н), 0,972 и 0,96 (CH_3). Л. впервые выделен из мышечного волокна и шерсти в 1820 А. Браконно; синтезирован Э. Фишером в 1904 взаимодействием 2-бром-4-метилпентановой к-ты с NH_3. Мировое произ-во L-Л. 150 т/год (1982).

В. В. Баев

ЛЕКА́РСТВЕННЫЕ СРЕ́ДСТВА, в-ва, применяемые для лечения, диагностики и профилактики заболеваний. В СССР Л. с. считаются фармакологич. ср-ва (препараты), разрешенные Министерством здравоохранения СССР к применению в мед. практике. Перечень разрешенных к применению и произ-ву Л. с. изложен в Государственном реестре лек. ср-в.

В древности в качестве Л. с. применяли гл. обр. растения в разных видах, высушенных насекомых, пресмыкающихся, органы животных. Описание этих ср-в дано в т. наз. папирусе Эберса (16 в. до н. э.). Первые попытки систематизации Л. с. растит. и животного происхождения, а также методы их частичной очистки были предприняты К. Галеном (2 в. н. э.). Впоследствии Парацельс ввел термин «галеновы препараты», к к-рым относят настойки, экстракты, линименты, горчичники и т. д. В арсенале совр. Л. с. эти препараты занимают значит. место.

С кон. 18 в. благодаря бурному развитию естествознания начался иовый научный этап развития Л. с. Большое зиачение для создания Л. с. имели методы эксперим. терапии, позволяющие изучать действие препаратов на животных, и методы эксперим. химиотерапии, изучающие воздействие Л. с. на инфекционные процессы. Практически развитие эксперим. химиотерапии началось после того, как П. Эрлих показал плодотворность биол. испытаний разл. хим. соединений. Это позволило внедрить в мед. практику ряд сульфамидных, противомалярийных и др. препаратов, а также антибиотики.

Созданием и исследованием Л. с. занимается ряд мед. и фармацевтич. дисциплин: фармакология (эксперим. и клиническая), изучает особенности и механизмы действия иовых и традициоиных Л. с. на здоровый и больной организм с применением мед., физиол., биохим. и др. методов исследования; фармацевтич. химия, изучающая способы получения Л с , их строение и физ.-хим. св-ва; фармацевтич. технология – наука о методах и способах пром. приготовления Л. с.; лек. токсикология, изучающая токсичность Л. с. и способы ее предупреждения; фармакогнозия, исследующая сырье растит. и животного происхождения с целью получения Л. с.; фармакокинетика, изучающая вопросы всасывания, распределеиия, метаболизма и выведения Л. с.; аналит. и орг. химия и др

В настоящее время известно св. 5 тыс. Л. с., выпускаемых в виде более 50 тыс. однокомпонентных и комбинир. лек. форм (см. ниже) под непатентованными (международными) и патентными (торговыми) названиями.

Классификация Л. с. Единой классификации Л. с. нет. Чаще всего их подразделяют на фармакотерапевтич. группы по преимуществ. направленности их влияния на ф-ции отдельных систем организма (напр., Л. с., влияющие на центр. и периферич. нервную систему, сердечно-сосудистую, выделительную систему организма и т. п.). В пределах каждой фармакотерапевтич. группы Л. с классифицируют по основному фармакологич. эффекту (напр , ср-ва для наркоза, противовоспалительные, слабительные и т. п.) илн по фармакотерапевтич. принципу (напр., противоаритмические, антидепрессанты и т. п). Л. с., влияющие на передачу нервного возбуждения в разных отделах нервной системы, классифицируют гл. обр. по характеру влияния на рецепторные системы (холинергические и антихолинергические и т. д. с выделением Л. с., воздействующих на отдельные типы рецепторов). В нек-рых случаях классификацию Л. с. проводят на основании локализации в отдельных органах (напр., сердечные гликозиды, маточные ср-ва и др.) или механизма действия препаратов (иапр., антагонисты кальциевых каналов, ингибиторы моноаминооксидазы и др.), по прииадлежности к определенным классам в-в биогенной природы (напр., гормональные, ферментные ср-ва, витамины и др.), а также по содержанию в них активных элемеитов (напр., препараты Li, Na, Fe, I и др.). В подгруппах Л. с. классифицируют по хим. строению (иапр., производные барбитуровой к-ты), по принципу действия (напр., антикоагулянты прямого и непрямого действия), по источникам получения (напр., препараты ландыша, наперстянки). Противомикробные и противопаразитарные Л. с. разделяют преим. по спектру действия (напр., противотуберкулезные, противолепрозиые), по хим. строению (напр., сульфаниламидные препараты), по особенностям применения (напр., антисептич., дезинфицирующие ср-ва).

По источникам получения Л. с. подразделяют на синтетические (полученные в результате хим. синтеза) и природные (полученные из лек. сырья растит. и животного происхождения или из минералов).

Поиск новых Л. с. осуществляют направлениой хим. модификацией структуры биогенных в-в, входящих в состав организма, или синтезом соед., воздействующих на активность ферментов, к-рые катализируют ключевые р-ции катаболизма важных физиологически активных биогенных в-в. Др. путь поиска – синтез соед., близких по структуре к известным Л. с., а также скрининг (биол. испытания любых хим. соед. с целью выявления Л. с.).

Применение и действие Л. с. Лечение заболеваний с помощью Л. с. (фармакотерапия) может иосить характер этиотропный (устранение причины заболеваний), патогеиетический (воздействие на разные звенья патологич. процесса), симптоматический (устранение или ослабление отдельных симптомов болезни), заместительный (при дефиците в организме естеств. физиологически активных в-в – гормонов, ферментов и др.), а также смешанный. Для профилактич. целей применяют гл. обр. химиотерапевтич., дезинфицирующие и витаминные ср-ва, для диагностики – спец. препараты (красители, рентгеноконтрастные и др.), а также Л. с. разл. фармакотерапевтич. групп.

Фармакологич. эффект Л. с. зависит от дозы, пути введения в организм, а также от пола, возраста, индивидуальной чувствительности, расовых и иных особенностей. Доза Л. с., т. е. кол-во в-ва на один прием (введение), обозначается обычно в г или долях г (рассчитывается на 1 кг массы тела, реже на 1 $м^2$ его пов-сти). Различают минимально действующие, средние терапевтич., высшие терапевтич., токсич. и смертельные дозы, а также разовые, суточные и курсовые. Среди путей введения Л. с.– энтеральный (введение через рот, под язык, в двенадцатиперстную и прямую кишку) и парентеральный (накожный и подкожный, внутримышечный, внутривенный, ингаляционный и др.).

Большинство Л. с., попадая после абсорбции в кровь, распределяется по тканям и органам неравномерно и лишь незначит. часть – относительно равномерно. На распределение Л. с. существ. влияние оказывают их физ.-хим. св-ва, сродство к тем или иным тканям, интенсивность кровоснабжения органа и т. д., а также биол. барьеры организма (стенки капилляров, клеточные мембраны, гематоэицефалич., гематоофтальмич. и плацентарный барьеры). Л. с., циркулирующие в организме, в разл. степени связываются с белками плазмы крови, образуя клеточные и внеклеточные депо, накапливаются в жировой, костной и др. тканях.

В организме Л. с. подвергаются разл хим. превращениям (метаболизму). В неизменном виде выделяются гл. обр. гидрофильные соед., из липофильных – ср-ва для ингаляц. наркоза, осн. часть к-рых не вступает в хим. р-ции и выводится через легкие с выдыхаемым воздухом. Главные виды превращений Л. с. биотрансформация (метаболич. трансформация) и конъюгация Биотрансформация происходит в результате окисления, восстановления или гидролиза, возможно также ацилирование и алкилирование; конъюга-

ция – в результате присоединения к Л. с. либо их фармакологически активным метаболитам определенных хим. группировок или биогенных соед (напр, взаимод. с глюкуроновой к-той или сульфатами). В результате превращений Л. с. переходят в более полярные и р-римые в воде метаболиты, что способствует их дальнейшим хим. превращениям и выведению из организма; как правило, их биол. активность теряется. Исключение составляют т. наз. пролекарства – Л. с., к-рые превращ. в организме в более активные формы, оказывающие фармакологич. эффект (напр., фтивазид гидролизуется в тубазид, леводопа декарбоксилируется в дофамин).

Выведение Л. с. и их метаболитов из организма происходит с мочой, желчью, потом, женским молоком, выдыхаемым воздухом, фекалиями.

Л. с. могут оказывать местное действие (на месте нанесения препарата) или резорбтивное (после всасывания, поступления в общий кровоток и ткани). В обоих случаях они действуют либо в месте контакта с тканями, либо на рецепторные структуры (рефлекторное действие). В-ва, возбуждающие рецепторы, наз. агонистами, в-ва, уменьшающие или устраняющие действие агонистов,– антагонистами. Взаимод. агонистов и антагонистов с рецепторами осуществляется в результате хим. или межмол. связей (ковалентной, ионной, водородной и др.); в зависимости от прочности этих связей различают обратимое и необратимое действие Л. с. Препараты, действующие только на один тип рецептора, считаются избирательными. На избирательность Л. с. влияют сродство (аффинитет) к рецептору, прочность образуемой с ним связи, а также форма и размер молекулы Л. с., его пространств. соответствие рецептору (комплементарность), расстояние между функционально активными группировками и др. св-ва.

Повторное применение Л. с. может привести либо к увеличению эффективности препарата в результате его кумуляции или сенсибилизации организма (повышения чувствительности), либо к снижению, связанному с привыканием (толерантностью). Последнее обусловлено уменьшением всасывания, увеличением скорости инактивации и повышением интенсивности выведения, а также снижением чувствительности к ним рецепторов. К нек-рым Л. с. привыкание развивается очень быстро (тахифилаксия); может возникнуть также лек. зависимость, проявляющаяся в непреодолимом влечении к препарату.

В ряде случаев Л. с. используют в разл. сочетаниях, что приводит к синергизму (усилению действия), суммации (простому сложению действия каждого из компонентов) или антагонизму (уменьшению эффекта одного из компонентов другим). Последний вид взаимод. используют для лечения отравлений или передозировок (см. *Антидоты*), а также для коррекции побочных эффектов одного из компонентов Л. с.

Наряду с лечебным эффектом Л. с. могут вызвать аллергию или др. нежелат р-ции, связанные с неизбирательностью действия препаратов, индивидуальными особенностями организма и др., а также токсич. эффекты (при передозировке или кумуляции Л. с.), к-рые приводят к нарушению ф-ций органов и систем организма. Указанные побочные эффекты возникают гл. обр. при нарушении врачебных указаний и самолечении.

Л. с. используют в виде лек. форм, к-рые обеспечивают оптим. лечебное действие и удобны для применения и хранения. Одно и то же Л. с. может существовать в разл. лек. формах. Лек. формы м. б. твердыми (таблетки, драже, гранулы, порошки, сборы, капсулы и т. д.), жидкими (р-ры, суспензии, эмульсии, настои, отвары, сиропы и др.), мягкими (мази, пластыри, свечи и др.), газообразными (аэрозоли). Лек. формы наряду с осн. действующим в-вом могут содержать вспомогат. в-ва, добавки и т. п., способствующие рациональному изменению действия и скорости поступления в организм, устойчивости при хранении и т. п.

Лит Барлоу Р., Введение в химическую фармакологию, пер с англ., М., 1959, Альберт Э., Избирательная токсичность, пер с англ., М., 1971, Справочник фармацевта, под ред А И Тенцовой, 2 изд, М., 1981, Лакин К М, Крылов Ю Ф, Биотрансформация лекарственных веществ, М, 1981, Побочные действия лекарственных средств, под ред М Н Г Дюка, пер с англ, М, 1983, Машковский М Д, «Химико-фармацевтический журнал», 1983, № 10, с 1222 30, Холодов Л Е, Яковлев В П, Клиническая фармакокинетика, М, 1986, Машковский М Д, Лекарственные средства, т 1 2, 10 изд, М, 1985, Goodman and Gilman's the pharmacological basis of therapeutics, ed by A Goodman, L Gilman, Th Rall, F Murad, 17 ed, N Y, 1985; Negwer M, Organic chemical drugs and their synonyms, 6 ed, v 1 3, B, 1987

Г Я Шварц

ЛЕКЛАНШЕ́ ЭЛЕМЕ́НТ, марганцево-цинковый *гальванический элемент* с солевым электролитом Активные в-ва Л. э. – MnO_2 и Zn, электролит – водный р-р хлоридов аммония и цинка (иногда и кальция) с загустителями (мука, крахмал). Л. э. относят к т. наз. сухим элементам (электролит не проливается). Схематически Л. э. изображается в виде: $(+)MnO_2|NH_4Cl|Zn(-)$, токообразующая р-ция: $Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + 2MnOOH$. Эдс свежеизготовленного Л. э. колеблется от 1,55 до 1,85 В в зависимости от типа используемой MnO_2 и состава электролита. В принципе Л. э. допускает нек-рое кол-во циклов заряд – разряд. Выпускается в двух конструкц. вариантах - стаканчиковом «баночного» типа и плоском «галетного» типа.

Л. э. является осн. типом первичных *химических источников тока.* Простота и безопасность при изготовлении и эксплуатации, широкий интервал рабочих т-р, удовлетворит. электрич. характеристики и относительная дешевизна обеспечили интенсивное пром. произ-во Л. э. Мировое произ-во 7–9 млрд. штук в год. Аналоги Л. э. - марганцево-цинковый элемент со щелочным электролитом и марганцево-магниевый элемент с солевым электролитом.

Предложен Ж. Лекланше в 1865.

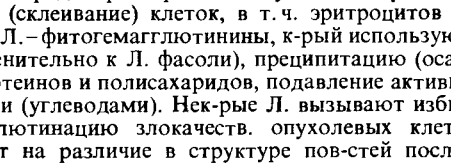
Лит Багоцкий В С, Скуидин А М, Химические источники тока, М, 1981

О А Петрий

ЛЕКТИ́НЫ (от лат. lego – выбираю), белки, обладающие св-вом специфично и обратимо связывать углеводы или их остатки в биополимерах (напр., в гликопротеинах). Широко распространены в живой природе. В зависимости от источника получения различают бактолектины, миколектины, фитолектины и зоолектины. Структура молекул Л. весьма разнообразна. Их мол. масса находится в пределах от 5 до 400 тыс.; молекулы содержат от 1 до 20 субъединиц. Большинство Л. – гликопротеины, многие содержат координационно связанные Ca^{2+} и Mn^{2+}, к-рые необходимы для проявления биол. активности. Для нек-рых Л. известна пространств. структура. Впервые она была изучена у конканавалина А, выделенного из растения канавалия мечевидная. Его молекула построена из четырех одинаковых полипептидных цепей с мол. м. ок. 26 тыс. В каждой цепи находится по одному иону Ca^{2+} и Mn^{2+} и одии центр связывания углевода. Ряд Л. (напр., *рицин*) обладает высокой токсичностью.

Л. дают ряд характерных иммунологич. р-ций: агглютинацию (склеивание) клеток, в т. ч. эритроцитов (отсюда синоним Л. – фитогемагглютинины, к-рый используют обычно применительно к Л. фасоли), преципитацию (осаждение) гликопротеинов и полисахаридов, подавление активности Л. гаптенами (углеводами). Нек-рые Л. вызывают избирательную агглютинацию злокачеств. опухолевых клеток, что указывает на различие в структуре пов-стей последних и нормальных клеток.

Классифицируют Л. в зависимости от специфичности их взаимод. с разл. остатками моносахаридов. Среди последних различают 4 осн. группы с разным положением групп OH при атомах C-3 и C-4 в пиранозном цикле:



I II III IV

К 1-й группе относится, напр., остаток L-фукозы, ко 2-й – D-галактозы, к 3-й D-маннозы и D-глюкозы, к 4-й - L-ксилозы. Известные Л. дифференцируют первые 3 группы углеводов, Л., специфичные к углеводам, содержащим

остатки 4-й группы моиосахаридов, не найдены. Особенно важна тоикая углеводная спецнфичность Л., т. е. сродство их к сложным углеводным структурам, к-рые встречаются в природе. Примеры таких структур и специфичных к ним Л. приведеиы в таблице.

ВАЖНЕЙШИЕ ЛЕКТИНЫ И РАСПОЗНАВАЕМЫЕ ИМИ УГЛЕВОДНЫЕ ДЕТЕРМИНАНТЫ

Группа моносахаридов, дифференцируемых Л	Источник получения	Сокращенное обозначение Л	Мол м × 10 ^{3}	Углеводная детермиианта, распознаваемая Л *
I	Тетрагонолобус пурпурный Tetragonolobus purpureus		120	L-Fucα1 → 2Galβ1 → R
	Утесиик европейский Ulex europaeus 1	UEA	65	Та же
	Алеура оранжевая Aleura aurantia	-	72	R ↘ L-Fucα1 ↗ $_{6}$GlcNAc → Asn
II	Клещевина Ricinus communis	RCI, RCA	120	NeuNAcα2 → Galβ1 → 4(3)GlcNAc
	Арахис Arachis hypogaea	PNA	120	Galβ1 → 3GalNAc
	Виноградная улитка Helix pomatia	HPA	80	GalNAcα1 → 3Galβ1 → R или GalNAcα1 → 3GalNAcβ1 → R
	Лимская фасоль Phaseolus Limensis	LBA	127	GalNAcα1 → 3Galβ1 → R
III	Канавалия мечевидиая Canavalia ensiformis	ConA	105	R → Manα1 ↘ $_{3}$ ↗ $_{6}$ Manβ1 GlcNAc → → Asn; R → Manα1 L-Fucα 1 ↗ $_{6}$
	Чечевица Lens culinaris	LcL	48	Та же
	Горох Pisum sativum	PSA	48	Та же
	Зародыши пшеницы Triticum vulgaris	WGA, АЗП	36	GlcNAcβ1 → X → GlcNAcβ1 → → 4GlcNAc
IV	Мечехвост Limulus polyphaemus	LPA	400	NeuNAcα2 → R
	Слизень-Лимакс Limax flavus	—	44	Та же

* Углеводная детерминанта (она подчеркиута) представлена в составе углеводной цепи Gal галактоза, GalNAc - N-ацетилгалактозамин, GlcNAc N-ацетилглюкозамин Man маннoза, Fuc фукоза, NeuNAc N-ацетилнейрамнновая к-та, X - остаток маннозы, глюкуроновой или мураминовой к-ты, R несущественная для распознавания часть углеводной цепи, Asn - остаток аспарагина в гликопротеине

Считается, что Л растений выполняют ф-ции запасного и связующего материала семян; осуществляют транспорт углеводов и защиту от бактерий и грибов, участвуют в распознавании и прикреплении бактерий-симбионтов (напр., азотфиксирующих бактерий) к корневым волоскам растения-хозяина. Предполагают, что зоолектины участвуют в механизмах клеточного взаимодействия и узнавания, связывания и удаления из кровотока деградированных гликопротеинов.

Важнейшие источники Л. - семена растений, особенно бобовых (в последних их содержится 2–10% от общего кол-ва белков). Для выявления Л., как правило, используют р-цию агглютинации интактных или модифицир. эритроцитов. Очистку Л. осуществляют так же, как и др. белков, в т. ч. с помощью аффинной хроматографии, используя в качестве сорбентов полисахариды, гликопротеины и синтетич. углеводы, иммобилизованные на носителе.

Л. применяют для аффинной очистки гликопротеинов и гликолипидов, при исследовании структуры углеводных цепей, для изучения распределения и структуры углеводных детерминант пов-сти клеточных мембран, для стимуляции лимфоцитов (конканавалином А, фитогемагглютинином фасоли и нек-рыми др. Л.), а также для диагностики групп крови и выявления групповых детерминант в гликопротеинах биол жидкостей.

Лит Линевич Л И, «Успехи биологической химии», 1979, т 20, с 71–94, Луцик М Д, Панасюк Е Н, Луцик А Д, Лектины, Львов, 1981, Королев Н П, в сб Итоги науки и техники, сер Общие проблемы физико химической биологии, т 1, М, 1984, Лахтин В М, «Биотехнология», 1985, № 5, с 11 27, Gold E, Balding P, Receptor-specific proteins plant and animal lectins, N Y, 1975, Brown J, Hunt R, «Internat Rev Cytol», 1978, v 52, p 277 349, Goldstein I, Hayes C, в сб Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry, v 35, N Y, 1978, p 127 340, Nicolson G, Irimura T, «Biology of the Cell», 1984, v 51, p 157–64

М Д Луцик

ЛЕ́ННАРД-ДЖО́НСА ПОТЕНЦИА́Л, см. *Межмолекулярные взаимодействия.*

ЛЕСОХИ́МИЯ, область знаний о хим. св-вах *древесины* и лесохим. произ-вах (Л. п), исходным сырьем для к-рых она служит. Ниже приводится характеристика Л. п.

Целлюлозио-бумажное произ-во занимает главное место среди Л. п. по объемам перерабатываемого сырья и готовой продукции Оно потребляет в СССР ок. 48 млн. м^{3} древесины (1986)· т. иаз. балансовую и дровяную (80%), отходы лесозаготовок и деревообработки (щепа, опилки – 20%; доля их из года в год возрастает) для выработки целлюлозы, древесной массы и получения из них разл. видов бумаги и картона. В пром-сти применяют в осн. сульфитный и сульфатный методы варки целлюлозы. Сульфитный метод (с его помощью получают 40% целлюлозы) позволяет производить легко отбеливаемую целлюлозу, а из сульфитных щелоков – этанол н сухую микробную биомассу (кормовые дрожжи); этим методом перерабатывают почти исключительно древесину хвойных пород (преим. ель), из к-рой получают наиб прочную бумагу. Сульфатный метод дает возможность перерабатывать древесину любых хвойных и лиственных пород, особенно сосны и лиственницы, в разл. виды целлюлозы, в т. ч. вискозную и ацетатную.

Расширяется произ-во полуцеллюлозы и хим. древесной массы – промежут. продуктов, образующихся с высоким выходом и содержащих осн. часть углеводов древесины; при этом уменьшается уд. расход древесины. Получают развитие комбинир. методы варки целлюлозы – содово-сульфитный и содово-сульфитно-сульфатный; перспективен метод кислородно-щелочиой делигнификации древесины. При сульфатной варке целлюлозы получают также скипидар и сульфатное мыло (при отстаивании сульфатных щелоков) – сырье для получения таллового масла. См. также *Бумага, Целлюлоза.*

Гидролизные произ-ва получили широкое развитие в СССР. В качестве сырья используют гл. обр. отходы лесопиления и деревообработки (опилки, щепа, горбыли, рейки ок. 80%), а также низкосортную древесину и технол дрова, нек-рые растит. отходы (кукурузная кочерыжка, подсолнечная лузга, солома, шелуха семян и др.). Первоначально гидролизу подвергали хвойную древесину с получеиием 160–180 л этанола в расчете на 1 т абсолютно сухого сырья (в дальнейшем стали производить также дополнительно 35 40 кг кормовых дрожжей из послеспиртовой барды) Затем появились предприятия фурфурольно-дрожжевого профиля (70–80 кг фурфурола и 100 кг дрожжей в расчете на 1 т абсолютно сухих растит. отходов) и чисто дрожжевого профиля (ок. 200 кг дрожжей). Хим. переработкой водорастворимых сахаров, образующихся при гидролизе растит сырья, получают многоатомные спирты (ксилит, сорбит, маннит, глицерии, этилен- и пропиленгликоли), левулиновую, тригидроксиглутаровую и глюконовую к-ты.

В гидролизных произ-вах потребляется 9–10 млн. м^{3} растит. сырья (1986), в т. ч. ок. 40% опилок. Отходы произ-ва - гидролизный лигнин (30–40% в расчете на абсолютно сухое сырье), к-рый применяют в осн. как котельное топливо, а также для получения высококачеств. углей разл назначения, удобрений, уксусной и щавелевой к-т, фенолов,

наполнителей для полимериых материалов и др. ценных продуктов. Организовано произ-во углеводного (т. наз осахаренного) корма, основанное на мягком кислотном гидролизе древесины. См. также *Гидролизные производства.*

Дубильно-экстрактовое произ-во–источник дубящих в-в. Для их выработки применяют кору ивы, ели, лиственницы, бадана и древесину дуба, каштана и др. Для произ-ва 1 т таннинов из еловой коры требуется 10–11 т сырья. Дубящие в-ва используют в виде дубильных экстрактов–упаренных до определенной концентрации или высушенных до твердого состояния водных вытяжек из растений.

Канифольно-скипидарное произ-во объединяет, по существу, три произ-ва: канифольно-терпентинное, канифольно-экстракционное, таллового масла. Сырьем для канифольно-терпентинного произ-ва служит живица, получаемая при подсочке сосны, лиственицы и др. хвойных пород древесины. Сырье для каиифольно-экстракционного произ-ва–т. наз. пневый осмол, представляющий собой просмолившуюся в течение 10–15 лет после рубки леса ядровую древесину сосновых пней (смолистые в-ва экстрагируют бензином из измельченного в щепу осмола). Талловое масло получают из сульфатного мыла–побочного продукта сульфатно-целлюлозного произ-ва. Далее талловое масло подвергают ректификации в глубоком вакууме с получением канифоли, жирных к-т, дистиллированного таллового масла, таллового пека. В СССР вырабатывают в осн. живичную канифоль (70%), но увеличивается доля талловой канифоли, произ-во к-рой более дешево и значит. менее трудоемко. В большом и постоянно возрастающем объеме вырабатывают модифицир. виды канифоли (особенно экстракционной и талловой) и ее эфиры, используемые для лакокрасочной, бумажной (как клеевые составы), полиграфич., мебельной, кабельной и др. отраслей пром-сти. Сопутствующие канифоли продукты–скипидар, используемый для получения индивидуальных терпеиов (напр., терпинеола, карена, пиненов) и синтеза разнообразных продуктов, в т. ч. камфоры, а также сосновое флотационное масло. Произ-во канифоли в СССР 168 тыс. т (1986).

Пиролизное произ-во–получение древесного угля из древесины нагреванием ее без доступа воздуха в спец. стальных ретортах (преим. вертикальных) и печах. Кроме угля получают уксусную к-ту, древесные смолы (из к-рых, в свою очередь, вырабатывают древесиосмоляное креозотовое масло, древесносмоляной ингибитор, литейные крепители, лесохим. понизитель вязкости и т. д.), метаиол и др. Сырье–дрова лиственных пород (гл. обр. березы). На 1 т угля расходуется ок. 7 м^3 древесины. Осн. потребители древесного угля (85%)–произ-ва активного угля, сероуглерода, кристаллич. кремния. Новые возможности открываются при пиролизе древесины в присут. катализаторов, при этом наряду с углем, уксусиой к-той и др. продуктами м. б. получеиы фурфурол и левоглюкозан. Объем переработки древесины на уголь в СССР 1100 тыс. т (1986).

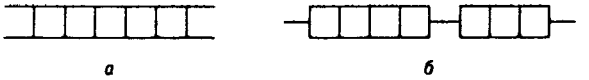
Эиергохим. переработка древесииы–газификация древесины в газогенераторах или в топках-генераторах с выделением уксусной к-ты, древесной смолы и др. в процессе очистки газа. Очищенный газ применяют для сжигания в топках котельных или в двигателях внутр. сгорания. Энергохим. переработка позволяет использовать древесные отходы любых пород и любой формы вплоть до лесосечных отходов. Эффективность газификации древесины можио повысить в присут. катализаторов при высоком давлении с получением преим. алканов C_2–C_5.

Новые направления хим. переработки древесины: получение синтез-газа (смеси CO и H_2) и из него метанола (последний м. б. использован для синтеза уксусной к-ты или как потенциальное топливо для двигателей внутр. сгорания); получеиие искусств. жидкого топлива путем сжижения (при 350–400 °С и 25–30 МПа) древесины.

В отдельную отрасль Л. п. выделяется переработка древесной зелени. При мех. переработке получают хвойную витаминную муку, вводимую в корма для скота, продукты комплексной переработки (экстракция горячей водой или бензиием)–хвойиый натуральный экстракт, хлорофиллокаротиновую пасту и др., служащие добавками к шампуням, зубным пастам, мылам, тонизнрующим ср-вам для ванн, а также т. наз. кормовую муку. Близко к Л. п. произ-во древесных плит–древесноволокнистых и древесностружечных. См. *Древесные плиты.*

Лит Никитин Н И, Химия древесины и целлюлозы, М–Л, 1962, Корякин В И, Термическое разложение древесины, 2 изд, М, 1962, Богомолов Б Д, Химия древесины и основы химии высокомолекуляриых соединений, М, 1973, Выродов В А [и др], Технология лесохимических производств, М, 1987, Гордои Л В, Скворцов С О, Лисов В И, Технология и оборудование лесохимических производств, 5 изд, М, 1988 *А М Чащин*

ЛЕ́СТНИЧНЫЕ ПОЛИМЕ́РЫ (полимеры со сдвоенной цепью, двухтяжевые полимеры), линейные высокомол. соед., макромолекулы к-рых представляют собой протяженную систему конденсир. циклов (см. схему, *а*). В реальных условиях синтеза образуются обычно не лестничные, а блок-лестничные полимеры, к-рые схематично представлены на схеме (*б*). Л. п. характеризуются высокой тепло- и термостойкостью (нек-рые до 400–500 °С). Получают их: виутримол. циклизацией линейных полимеров по реакционноспособным группам (—COOH, —C≡N, $\diagdown\!\!\diagup$C=O, —NH_2 и др.); поликонденсацией, реже полимеризацией моиомеров.



а *б*

Из-за неплавкости и нерастворимости большинства Л. п. их синтез проводят часто в неск. стадий: вначале получают однотяжевый полимер, из р-ра или расплава к-рого формуют обычиыми методами пленки и волокна, подвергаемые затем термич. или каталитич. переработке для формирования лестничной структуры. Наиб. известные Л. п.: полиакрилонитрильное волокио «черный орлон», полигетероарилены (напр., *полихиноксалины*), пирроны и полинафтоиленбензимидазолы [см. *Поли(ароилен-бис-бензимидазолы)*], полифенилсилсесквиоксаны (см. *Кремнийорганические полимеры*). Используют их в космич. и ядерной технике как абляционностойкие конструкц. материалы, для создания негорючих текстильиых материалов.

Лит Коршак В В, Дорошенко Ю Е, Ренарт Т Л, в сб Итоги науки, сер Химия и технология высокомолекулярных соединений, т 3, М, 1971, с 5-59, Фрейзер А Г, Высокотермостойкие полимеры, пер с англ, М, 1971, с 246 61, Бюллер К-У, Тепло- и термостойкие полимеры, пер с нем, М, 1984, с 998-1048 *Я С Выгодский*

ЛЕТУ́ЧЕСТЬ (фугитивность), термодинамич. величина, служащая для записи зависимости *химического потенциала* индивидуального в-ва или компонента смеси от параметров состояния (давления p, т-ры T, состава). Для индивидуального (чистого) реального газа Л. $f(T, p)$ определяется соотношением:

$$\mu(T, p) = \mu^0(T) + RT\ln f(T, p), \qquad (1)$$

где $\mu(T, p)$–хим. потенциал в-ва, $\mu^0(T)$–его стандартный хим. потенциал, равный хим. потеициалу в нек-ром гипотетич. состоянии, в к-ром при данной т-ре и давлении, равном 1 ($p = 1$ атм), газ обладал бы св-вами идеального газа; R–газовая постоянная. Для i-го компонента газовой смеси.

$$\mu_i(T, p, N_1, \ldots, N_{k-1}) = \mu_i^0(T) + RT\ln f_i(T, p, N_1, \ldots, N_{k-1}), \qquad (2)$$

где k–число компонентов, $N_1 \ldots, N_{k-1}$–молярные доли 1-го, ..., $(k-1)$-го компонентов, f_i–летучесть i-го компонента.

Если рассматривают два состояния системы с одинаковой т-рой, летучести компонента в этих состояниях f_i' и f_i'' связаны с его хим. потенциалами μ_i' и μ_i'' соотношеннем:

$$\ln(f_i''/f_i') = (\mu_i'' - \mu_i')/RT. \qquad (3)$$

При предельном разрежении газа ($p \to 0$) Л. компонента совпадает с его парциальным давлением $p_i = pN_i$, где N_i молярная доля, т.е. $\lim (f_i/p_i) = 1$. Л. индивидуального (чистого) в-ва при $p \to 0$ равна давлению. Л. идеального газа

совпадает с давлением. Величину $\gamma_i = f_i/p_i$ наз. коэффициентом летучести (для индивидуального газа $\gamma = f/p$). По форме (1) и (2) аналогичны выражениям для хим. потенциала чистого идеального газа и компонента смеси идеальных газов соотв.:

$$\mu_{\text{ид}}(T, p) = \mu^0(T) + RT\ln p, \quad (4)$$

$$\mu_{i\,\text{ид}}(T, p, N_i) = \mu_i^0(T) + RT\ln p_i, \quad (5)$$

причем стандартные хим. потенциалы $\mu^0(T)$ и $\mu_i^0(T)$ в выражениях (1) и (4), (2) и (5) совпадают. Поэтому ур-ния, являющиеся следствием зависимостей (4) и (5) для идеального газа, можно применить к реальному газу, заменив в них давление p (парциальное давление p_i) на Л. В частности, в случае газофазной р-ции $\sum_i \nu_i A_i = 0$, где ν_i - стехиометрич. коэффициенты реагирующих в-в A_i, константа хим. равновесия для идеальных газов $K_p(T) = \prod_i p_i^{\nu_i}$, а для реальных газов $K_f(T) = \prod_i f^{\nu_i}$. Л. в-ва, являющегося компонентом конденсир. фазы (жидкой или твердой), совпадает с Л. этого в-ва в равновесной паровой фазе и также подчиняется соотношениям (1)-(3). Условие равенства хим. потенциалов компонента в сосуществующих фазах эквивалентно условию равенства его Л. в этих фазах, что обычно используют при расчетах фазовых равновесий.

Зависимости $f(T, p)$ и $\gamma(T, p)$ определяются природой в-ва. Величина $RT\ln\gamma$ представляет собой вклад в значение хим. потенциала в-ва, обусловленный межмол. взаимодействиями. Характер зависимости $\gamma(p)$ при $T = \text{const}$ для данного газа неодинаков в разл. температурных интервалах, определяемых критич. т-рой $T_{\text{кр}}$. При $T \gtrsim 4T_{\text{кр}}$ γ монотонно возрастает с ростом p ($\gamma > 1$, $f > p$), не отличаясь, однако, сильно от 1; при этом чем выше т-ра, тем значения $\gamma(p)$ ближе к 1. В этой области т-р отклонения поведения газа от идеального определяются в осн. межмол. отталкиванием. При т-рах около $T_{\text{кр}}$ γ с ростом p сначала уменьшается ($\gamma < 1, f < p$), затем начинает возрастать; с понижением т-ры значения $\gamma(p)$ уменьшаются. Для обычных мол. газов (напр., атм воздуха) при $p \leqslant 1$ атм (100 кПа) и не слишком низких т-рах отличие Л. от давления незначительно. Исключение составляют ассоциированные газы, напр. пары к-т HCOOH, CH_3COOH, C_2H_5COOH.

Л. определяют экспериментально по данным о зависимости объема V системы от p при постоянной T или рассчитывают с помощью термич. ур-ния состояния. Для расчета Л. чистого в-ва применяют обычно одно из след. соотношений:

$$\ln(f/p) = \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V - \frac{RT}{p}\right) dp, \quad (6)$$

$$\ln(f\,p) = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left(p - \frac{RT}{V}\right) dV - \ln z + z - 1, \quad (7)$$

где $z = pV/RT$. При небольших давлениях $\ln(f/p) \approx B_2 p/RT$, где B_2 - второй вириальный коэффициент; для грубых оценок используют соотношение $f = p^2/p_{\text{ид}}$, где $p_{\text{ид}} = RT/V$.

Л. жидкости определяют по давлению ее насыщ. пара $p_{\text{нас}}$ при заданной т-ре. Для любого p

$$f(T, p) = \gamma(T, p_{\text{нас}})\, p_{\text{нас}}(T) \exp \int_{p_{\text{нас}}}^{p} (V_{\text{ж}}/RT)\, dp,$$

где $f(T, p)$ - Л. жидкости, $V_{\text{ж}}$ - ее молярный объем, $\gamma(T, p_{\text{нас}})$ - коэф. Л. в-ва в паровой фазе.

Аналогом выражения (6) в случае смеси газов является соотношение:

$$\ln(f_i/p_i) = \frac{1}{RT}\int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{p}\right) dp,$$

где V_i - парциальный молярный объем i-го компонента смеси. При невысоких давлениях для в-в, не сильно отличающихся по св-вам, приближенно выполняется правило Льюиса: коэф. Л. компонента газовой смеси совпадает с коэф. Л. чистого газа при давлении, равном общему давлению смеси:

$$\gamma_i(T, p, N_1, \ldots, N_{k-1}) \approx \gamma_i(T, p, N_i = 1).$$

Понятие Л. введено Г. Льюисом в 1901.

Лит. Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, 3 изд., М., 1975; Рид Р. К., Праусниц Дж. М., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, пер. с англ., 3 изд., Л., 1982.

Н. А. Смирнова

ЛЕЦИТИНЫ, то же, что *фосфатидилхолины*.

ЛЕ ШАТЕЛЬЕ - БРАУНА ПРИНЦИП, согласно совр. представлениям объединяет два не связанных друг с другом правила: собственно принцип Ле Шателье (1884) и сокращенный принцип Ле Шателье - Брауна (1887). Оба правила представляют собой следствия общего принципа равновесия Гиббса (см. *Термодинамическое равновесие*). Принцип Ле Шателье гласит: если система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, вызывающих нарушение равновесия, система переходит в такое состояние, в к-ром эффект внеш. воздействия ослабевает. Принцип Ле Шателье определяет смещение хим. и фазовых равновесий при изменении т-ры, давления, состава системы. Напр., повышение т-ры смещает равновесие эндотермич. р-ций в сторону образования конечных продуктов, экзотермич. р-ций - в сторону образования исходных в-в (принцип смещения подвижного равновесия Вант-Гоффа). Повышение давления смещает хим. равновесие в направлении процесса, при к-ром объем системы уменьшается. Введение в систему дополнит. кол-ва к.-л. реагента смещает равновесие в направлении того процесса, при к-ром концентрация этого в-ва убывает.

Сокращенный принцип Ле Шателье - Брауна характеризует смещение равновесия при участии т. наз. вторичных сил, индуцируемых в системе той силой, к-рая непосредственно воздействует на систему. Если равновесие описывается с помощью обобщенных координат X_i и сопряженных с ними обобщенных сил Y_i ($i = 1, 2, \ldots, s$, где s число термодинамич. степеней свободы системы), к-рые изменяются при моновариантном процессе, то интенсивность воздействия силы Y_i на координату X_i уменьшается при замене условия постоянства одной из обобщенных сил на условие постоянства сопряженной с этой силой обобщенной координаты. Напр., если для нек-рой системы обобщениями силами являются давление p и т-ра T, а сопряженные с ними обобщенные координаты - объем V и энтропия S соотв., то неравенство

$$(\partial S/\partial T)_p \geqslant (\partial S/\partial T)_V$$

показывает, что если условие $p = \text{const}$ заменить на $V = \text{const}$, значение производной энтропии по т-ре уменьшится. Это приводит к известному соотношению между изобарной и изохорной теплоемкостями: $C_p \geqslant C_V$.

Лит. Сторонкин А. В., Термодинамика гетерогенных систем, Л., 1967.

В. К. Филиппов

ЛИАЗЫ, класс ферментов, катализирующих р-ции, в результате к-рых происходит разрыв связи С—С, С—О, С—N или др., сопровождающийся образованием двойных связей, а также обратные р-ции - присоединения по двойным связям. Разрыв связи в этих р-циях не сопряжен с гидролизом или с окислит.-восстановит. превращениями. В тех случаях, когда преобладающей является р-ция присоединения, ферменты наз. синтазами (в отличие от синтетаз; см. *Лигазы*). Подклассы Л. сформированы по типу расщепляемой связи, подподклассы - по природе элиминируемой в результате р-ции молекулы (CO_2, H_2O или др.).

Углерод-углерод Л. катализируют расщепление связи С—С. В этот подкласс входит обширная группа карбокси-лиаз, катализирующих р-цию декарбоксилирования с элиминированием CO_2, напр. *оксалоацетатдекарбоксилаза, фосфоенолпируват-карбоксикиназа.* Для мн. карбокси-лиаз кофакторы, принимающие участие в

электроф. катализе декарбоксилирования,– тиаминдифосфат и пиридоксаль-5′-фосфат (см. соотв *Тиамин* и *Витамин* B_6). Карбокси-лиазы играют важную роль во мн. превращениях в-в, напр. в процессах гниения Альдегид-лиазы, или альдолазы, катализируют альдольную конденсацию и обратную ей р-цию. Эти ферменты играют важную роль в обмене углеводов. Л. кетокислот (напр., *изоцитрат-лиаза*) катализируют гл. обр. синтез ди- и трикарбоновых к-т из двух и более фрагментов. Мн из них играют важную роль в цикле трикарбоновых к-т и в глиоксилатном цикле.

Углерод – кислород Л. катализируют р-ции, протекающие с расщеплением связи С—О. В этот подкласс входит группа гидро-лиаз, напр. *фумарат-гидратаза* и *энолаза*, катализирующие соотв. обратимые р-ции гидратации фумаровой к-ты с образованием яблочной к-ты и фосфоенолпировиноградной к-ты с образованием 2-фосфо--D-глицерина. Ферменты этой группы с кофактором пиридоксаль-5′-фосфатом катализируют элиминирование α- и β-заместителей L-аминокислот и замещение β-заместителей. Так, L-сериндегидратаза катализирует превращ. L-серина (с участием H_2O) в пировиноградную к-ту, NH_3 и H_2O; пиразолилаланин-синтаза – образование из L-серина и пиразола производного аланина, у к-рого атом Н в β-положении замещен на остаток 1-пиразолила. Ферменты этой группы катализируют также распад полисахаридов путем р-ции элиминирования, напр. альгинат-лиаза деполимеризирует альгиновые к-ты с элиминированием остатков $\Delta^{4,5}$-D-мануроновой к-ты.

Углерод – азот Л. катализируют расщепление связи С—N. Аммиак-лиазы, напр. аспартат – аммиак-лиаза, осуществляют дезаминирование аминокислот, ведущее к образованию ненасыщ. соединений. Амидин-лиазы, наоборот, катализируют аминирование, к-рое осуществляется взаимод. ненасыщ. к-ты с аминокислотой, напр. аргинина с фумаровой (фермент – аргининосукцинат-лиаза).

Углерод – сера Л. катализируют расщепление связи С—S. У большинства ферментов кофермент – пиридоксаль-5′-фосфат. Эти Л. (напр., *цистатионин-γ-лиаза*) играют существ. роль в метаболизме серосодержащих аминокислот.

Фосфор – кислород Л. катализируют отщепление пирофосфорной к-ты от нуклеозидтрифосфатов. Сюда входят нуклеотидил-циклазы – *аденилатциклаза* и гуанилатциклаза. Ферменты важны для регуляции клеточной активности.

Существует еще неск. подклассов Л., к-рые представлены небольшим кол-вом ферментов. Сюда можно отнести углерод – галоген Л. (напр., ДДТ-дихлоргидраза), феррохелатазу, катализирующую присоединение ионов Fe^{2+} к молекуле гема, и др.

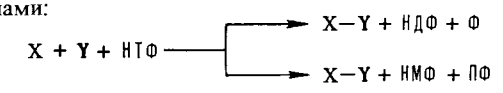
Лит. Диксон М., Уэбб Э., Ферменты, пер. с англ., т 1, М., 1982, с 325 29, Северин Е С, Кочеткова М. Н, Роль фосфорилирования в регуляции клеточной активности, М, 1985, Braunstein A. E., Goryachenkova E V, в сб Advances in enzymology and related areas of molecular biology, v 56, N Y, 1984, p 1-89
Э. А Толоса, А Г Габибов

ЛИ́БЕРМАНА РЕА́КЦИЯ, см. *Нитрозосоединения*.

ЛИГА́ЗЫ (синтетазы), класс ферментов, катализирующих присоединение друг к другу двух молекул; р-ция сопряжена с расщеплением пирофосфатной связи в молекуле нуклеозидтрифосфата (НТФ) – обычно АТФ, реже гуанозин- или цитозинтрифосфата.

Подклассы Л. (их пять) сформированы по типам связей, к-рые образуются в результате р-ций, а подподклассы – по типам субстратов. К Л., катализирующим р-ции, в к-рых образуются связи С—О, относятся *аминоацил-тРНК-синтетазы*, катализирующие ацилирование транспортных РНК соответствующими аминокислотами. Образование связи С—S катализируют ферменты, участвующие в синтезе ацильных производных кофермента А (см. *Пантотеновая кислота*). К ферментам, участвующим в образовании связи С—N, относятся амидсинтетазы (катализируют образование амидов нз к-т и NH_3 или аминов, напр. *глутаминсинтетаза*), пептидсинтетазы (катализируют образование пептидной связи, напр. L-глутамилцистеинсинтетаза), цикло-лигазы (катализируют образование гетероциклов, содержащих в кольце атом N, напр. фосфорибозиламиноимидазол синтетаза) и нек-рые другие. Р-ции, в результате к-рых образуется связь С—С, катализируют карбоксилирующие ферменты, содержащие в качестве кофактора биотин, напр. *пируваткарбоксилаза*. Ряд Л. (напр, полидезоксирибонуклеотид-синтетаза) катализирует образование фосфодиэфирных связей в нуклеиновых к-тах (т. наз. репарирующие ферменты).

В сопряженной р-ции гидролиз пирофосфатной связи может осуществляться между α- и β- или β- и γ-фосфатными группами:



В р-ции X и Y – субстраты, НДФ и НМФ – соотв. нуклеозиддифосфат и нуклеозидмонофосфат, Ф и ПФ – соотв. фосфорная и пирофосфорная к-ты.

Для Л., у к-рых в сопряженной р-ции АТФ гидролизуется до аденозинмонофосфата (АМФ) и пирофосфата, предложен механизм, согласно к-рому в качестве интермедиата образуется ацил-АМФ; в этом случае АТФ реагирует непосредственно с субстратом X или Y.

Нек-рые Л. (напр., L-глутамилцистеинсинтетаза) функционируют по механизму трехстадийного переноса, для к-рого характерно образование ковалентного промежут. производного фермента:

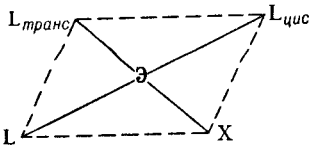
$$E + АТФ \rightarrow E{-}Ф + АДФ$$
$$E{-}Ф + X \rightarrow E{-}X + Ф$$
$$E{-}X + Y \rightarrow X{-}Y + E$$

E – фермент, АДФ – аденозиндифосфат

Катализируемые Л. р-ции играют важную роль в биосинтезе и функционировании всех организмов.

Лит Диксон М, Уэбб Э, Ферменты, пер с англ, т 1, М, 1982, с 299, 329, т 2, с 469 80
О О Фаворова

ЛИГА́НДОВ ВЗАИ́МНОЕ ВЛИЯ́НИЕ, измеиение св-в координированных лигандов L или связей Э—L (где Э – центр. атом) при замене в комплексном соед. $ЭL_n$ одного или неск. лигандов на другие (X, Y). Взаимное влияние обусловлено взаимод. между лигандами как через центр. атом, так и непосредственно друг с другом. Оно может проявляться в изменении скорости р-ций замещения (кинетич. проявления), характеристик связи Э—L, напр. прочности (длины), силовых констант, констант спин-спинового взаимод. или характеристик лиганда, напр. спектральных. Если при переходе от соед. $ЭL_n$ к соед. $ЭL_{n-k}X_k$ влияние лиганда X сильнее сказывается на лиганде L, расположенном в линейном фрагменте L—Э—X (угол LЭX ~ 180°), то говорят о *транс*-влиянии. Напротив, преимуществ. изменение св-в связей Э—$L_{цис}$ или лигандов $L_{цис}$, расположенных под углом LЭX, близким к 90°, свидетельствует о *цис*-влиянии. Термин *транс*-влияние был введен И. И. Черняевым в 1926 для объяснения увеличения реакц. способности лигандов, иаходящихся в *транс*-положении к группе NO_2^- в комплексах платины с квадратной конфигурацией молекул. В настоящее время смысл, вкладываемый в это понятие, расширился. Теперь под *транс*-влиянием понимают как преимуществ. ослабление связи Э –$L_{транс}$ в результате образования более прочной связи Э—X (напр., при переходе от NbF_6^- к $NbOF_5^{2-}$), так и, напротив, упрочнение связи Э—$L_{транс}$ при образовании более слабой связи Э— X (напр., при переходе от NbF_6^- к NbF_5OSeF_2 и $Nb_2F_{11}^-$ или от SbF_6^- к $Sb_2F_{11}^-$). Для фторсодержащих соед. известны корреляции между изменениями межатомных расстояний и величинами хим. сдвигов ЯМР ^{19}F.



В случае лабильных комплексов взаимное влияние может приводить к изомеризации: напр., комплексы *транс*-MOF_4ROH^{n-} (M = Ta, Mo, W) в результате депротонизации координирован-

ных молекул спирта и превращения донорно-акцепторной связи M—ROH в связь повыш кратности M—OR переходят в *цис*-изомеры $MOF_4OR^{(n+1)-}$

Характер Л в. в. зависит от св-в лигандов, природы центр. атома и степени его окисления

Лит Черняев И И, «Известия Ин-та по изучению платины АН СССР», 1926, в 4, с 261, Гринберг А А, Введение в химию комплексных соединений, 4 изд, Л, 1971, Басоло Ф, Пирсон Р, Механизмы неорганических реакций пер с англ, М, 1971, Нефедов В И, Гофман М М, в сб Итоги науки и техники, сер Неорганическая химия, т 6, М, 1977, Ильин Е Г, Буслаев Ю А, «Докл АН СССР», 1979, т 246, № 5, с 1165 68, Кингерт Д, Неорганическая стереохимия, пер с англ, М, 1985

Е Г Ильин

ЛИГАНДООБМЕ́ННАЯ ХРОМАТОГРА́ФИЯ, основана на разл. способности разделяемых соед. образовывать комплексы с катионами металлов. В зависимости от того, локализованы комплексообразующие катионы в неподвижной фазе (благодаря ионным или координац. связям) или перемещаются вместе с разделяемыми в-вами в подвижной фазе, различают хроматографию лигандов и Л х комплексов В первом случае лиганды удерживаются вследствие образования смешанных т. наз. сорбционных комплексов, содержащих фиксированные группы неподвижной фазы, во втором случае комплексы распределяются между фазами

В качестве комплексообразователей используют ионы Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} и нек-рые др, комплексы к-рых лабильны, т.е. легко обменивают свои лиганды При использовании инертных комплексов Co^{3+} и Cr^{3+} обмен лигандов осуществляется во внеш. координац. сфере. Подвижной фазой м.б любая жидкость, координирующаяся слабее разделяемых лигандов, или газ. В газовой Л. х. соль или комплекс переходного металла растворены в неподвижной фазе. Сорбентами служат способные удерживать катионы металлов катионообменные смолы, содержащие преим. карбоксильные группы, или селективные (комплексообразующие) смолы, в частности с аминокислотными или иминодиацетатными фиксированными группамн. В высокоэффективной жидкостной Л. х. используют пористые силикагели с химически привитыми лигандами или прочно адсорбированными комплексообразующими соединениями. При Л. х комплексов применяют любые сорбенты, если они обеспечивают удерживание разделяемых соединеиий. Удерживание регулнруют путем изменения pH подвижиой фазы, добавлением к ней орг. соед или конкурирующих за координацию с металлом лигандов, напр. NH_3.

С помощью Л. х. удается выделять и разделять соед., склонные к координации с ионами металлов, в присут. больших кол-в минер. солей и некоординирующихся в-в. Напр, с использованием иминодиацетатной смолы с ионами Cu^{2+} из морской воды выделяют своб. аминокислоты На катионитах с ионами Fe^{3+} разделяют фенолы, с ионами Ag^+ –сахара. На карбоксильных катионитах с Ni^{2+} разделяют амины, азотсодержащие гетероциклы, алкалоиды. На силикагеле с нанесенным слоем силиката Cu^{2+} в водно-орг. среде в присут. NH_3 проводят быстрый анализ смесей аминокислот и пептидов, причем элюируемые из колонки комплексы легко детектируются спектрофотометрически. На высокопроницаемых декстрановых сорбентах с иминодиацетатными группами, удерживающими ионы Zn^{2+}, Ni^{2+} или Cu^{2+}, селективно выделяются из сложных смесей индивидуальные белки и ферменты, содержащие иа пов-сти своих глобул остатки гистидина, лизина или цистеина. Силикагели с фиксированными на пов-сти инертными *трис*-этилендиаминовыми комплексами Co^{3+} используют для т. наз. внешнесферной Л. х. смесей нуклеотидфосфатов. Методом газовой Л. х. с помощью фаз, содержащих соли Ag^+, разделяют олефины, ароматич. соед., простые эфиры. Тонкослойная Л. х. на носителях, пропитанных солями Ag^+, применяется для анализа стероидов и липидов.

Особенно эффективна Л. х. при разделении изомеров, в т. ч. энаитиомеров. На полистирольных сорбентах с группами оптически активных α-аминокислот, координированных с ионами Cu^{2+}, разделяют энантиомеры аминокислот, гидроксикислот, аминоспиртов, диаминов, получают препараты оптически активных аминокислот, меченные радиоактивными изотопамн.

Быстрое определение энаитиомерного состава смесей аминокислот проводят с помощью силикагелей с привитыми группами, напр. N-алкилен-L-гидроксипролина или N-(*n*-этилбеизил)-L-гидроксипролнна в присут. ионов Cu^{2+} в элюенте. Высокоэффективный хиральный сорбент получают адсорбцией N-децил-L-гидроксипролина или октиламида L-гидроксипролина на гидрофобной пов-сти т. наз. обращенно-фазного силикагеля, модифицированного октадецилсиланом.

Энантиомеры аминокислот эффективно разделяют в элюентах, содержащих оптически активные комплексы Cu^{2+} с пролином, N,N,N′,N′-тетраметилпропилендиамином или N,N-дипропилаланином, на ахиральных стандартных сорбентах – сульфокатионите, силикагеле или обращенно-фазном силикагеле соответственно. Такая модификация Л. х. носит назв. метода хирального элюента. Капиллярной газовой хроматографией на сквалане, содержащем комплексы Rh^+ или Ni^{2+} с 3-трифторацетил-(1R)-камфорат-анионом, разделяют энантиомеры хиральных олефинов и простых эфиров.

Л. х. была предложена Ф. Гельферихом в 1962.

Лит Даванков В А, «Ж Всес хим об-ва им Д И Менделеева», 1983, т 28, № 1, с 25 29 Davankov V A, Kurganov A A, Bochkov A S, в сб Advances in chromatography v 22 N Y, 1983, p 71 116, Davankov V A, Navratil T D, Walton H F, Ligand exchange chromatography, N Y., 1988

В А Даванков

ЛИГА́НДЫ (от лат ligo – связываю), нейтральные молекулы, ионы или радикалы, связанные с центр. атомом комплексного соединения. Ими м б. ионы (H^-, Hal^-, NO_3^-, NCS^- и др), неорг. молекулы (H_2, C_n, N_2, P_n, O_2, S_n, CO, CO_2, NH_3, NO, SO_2, NO_2, COS и др.), орг. соед., содержащие элементы главных подгрупп V, VI, VII гр. периодич. системы или π-донорную ф-цию. Большая группа Л.– биологически важные соед. (аминокислоты, пептиды, белки, пурины, порфирины, коррины, макролиды) и их синтетич. аналоги (краун-эфиры, криптанды), а также полимеры с донорными атомами и хелатообразующими группировками.

Л. могут быть связаны с центр. атомом σ-, π- и δ-двухцентровыми или многоцентровыми связями. В случае образования двухцентровых связей в Л можно выделить донорные центры (обычно атомы N, O, S, Cl или кратные связи). Многоцентровое связывание осуществляется за счет π-системы ароматич. Л. (бензол, циклопентадиенид-анион) или гетероароматич. Л. (пиррол, тиофен, метилпиридины). Важнейшая количеств. характеристика донорно-акцепторной способности Л.–дентатность, определяемая числом донорных центров Л., участвующих в координации По этому признаку Л делятся на моно-, ди-, полидентатные. Координац. число комплексообразователя для монодентатных Л. совпадает с их кол-вом, для прочих равно произведению числа Л на их дентатность.

Природа Л. определяет типы координац соед. (аквакомплексы, амминокомплексы, ацидокомплексы, мол. аддукты, хелаты, π-комплексы и др); от нее зависят св-ва, строение и реакц. способность комплексных соед. и возможность их практич. применения

Лит Гарновский А Д «Изв Высш учеб заведений, сер Химия и хим технология», 1987, т 30, в 10, с 3-16, «Коорд химия» 1988, т 14, в 5, с 579–99, Comprehensive coordination chemistry, v 2-Ligands, Oxf, 1987 *А Д Гарновский*

ЛИГНИ́Н (от лат. lignum – дерево, древесиина), прир. полимер, входит в состав почти всех наземных растений и по распространенности среди прир. высокомол. соединений уступает только полисахаридам. Содержание Л. в древесине хвойных и лиственных пород соотв 23-38 и 14–25% по массе. Л. расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет мех. прочность

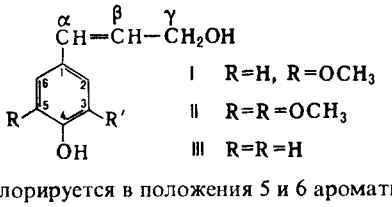
стволов и стеблей Кроме того, Л снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питат в-в

Л аморфное в-во от светло-кремового до темно-коричневого цвета (в зависимости от способа выделения), мол м от 1 до 150 тыс , плотн 1,25–1,45 г/см^3

Из растит тканей Л может быть выделен растворением углеводных (полисахаридных) компонентов, напр их гидролизом в присут минер к т (сернокислотный и солянокислый Л), действием т наз медноаммиачного р-ра, представляющего собой р-р гидроксида тетрааминмеди (II) в 25%-ном водном р-ре аммиака $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (медноаммиачный Л), окислением периодатом (периодатный Л), растворением самого Л (напр , нагреванием в присут щелочи) Л , выделенные разл способами, отличаются по составу и св-вам как от продукта в нативной форме (протолигнина), так и друг от друга

Протолигнин практически не раств в орг р-рителях При использовании этанола извлекается лишь небольшая его часть из хвойной древесины до 3%, из лиственной до 7% (лигнин Браунса) Р-римость возрастает в результате интенсивного размола (напр , в вибромельницах) древесной муки, суспендированной в жидкости, не вызывающей набухания Л , напр в толуоле Послед экстракцией диоксаном при комнатной т-ре из древесины хвойных пород извлекают до 50% Л (лигнин Бьеркмана, или Л молотой древесины) Последний наиб близок по составу и св-вам к протолигнину Более полному растворению способствует также добавка к орг р-рителю (этанолу, диоксану, ДМСО, уксусной к-те, фенолу и др) каталитич кол-в минер к-т, преим соляной При этом получают этанол-лигнин, диоксан-лигнин и т п С нек-рыми р-рителями (напр , этанолом, фенолом) Л взаимод химически Значит часть протолигнина переходит в р-р после обработки древесины грибами бурой гнили, вызывающими ферментативный гидролиз полисахаридов При нагр Л растворяется в гидротропных р-рах (напр , в водных р-рах Na-солей ксилол- или цимолсульфокислоты), из к-рых Л выделяют разбавлением р-ра водой В кислых водных р-рах Л реагирует с тиогликолевой к-той и раств в ней при послед обработке щелочью

Л – нерегулярный полимер Его разветвленные макромолекулы построены гл обр из остатков замещенных фенолоспиртов (см ф-лу) 3-метоксигидроксикоричного, или конифериловый (I), 3,5-диметокси-4-гидроксикоричного, или синапового (синапинового, II), и *п*-гидроксикоричного, или *п*-кумарового (III) Л древесины хвойных пород включает в осн остатки спирта I, лиственных пород – спиртов I и II, травянистых растений и нек-рых древесных пород (напр , осины) – также спирта III



I R=H, R=OCH$_3$

II R=R=OCH$_3$

III R=R=H

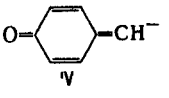
Л легко хлорируется в положения 5 и 6 ароматич кольца, одновременно происходит деметилирование метоксильных групп, замещение атомом Cl боковой цепи, гидролиз простых эфирных связей между элементарными звеньями и окисление, приводящие к деструкции макромолекулы Нитрование Л осуществляется так же легко, как и хлорирование, но в большей степени осложнено р-циями окисления Мягкое избирательное окисление Л нитробензолом в щелочной среде служит для оценки его изменения при выделении или в др процессах При этом расщепляются связи между α- и β-углеродными атомами в звеньях макромолекулы, содержащих бензилспиртовую группу или связь C=C, в результате чего образуется смесь гидроксиароматич альдегидов (сиреневый, ванилин) и к-т Так, выход ванилина и ванилиновой к-ты из малоизмененного лигнина Бьеркмана составляет 33,4%, из сернокислотного Л – всего 6,7%

Важное значение имеет также окисление Л (напр , действием O_2 в щелочной среде, H_2O_2, ClO_2, гипохлоритов) с целью удаления его остатков при отбеливании целлюлозы

При нагр Л с этанолом в присут соляной к-ты образуются гидроксиароматич кетоны (кетоны Гибберта) При расщеплении Л натрием или калием в жидком NH_3 получают мономерные производные фенилпропана Л дает цветные р-ции, характерные для фенолов

При обработке Л минер к-тами и основаниями Л гидролизуется Так, при сульфатном способе получения целлюлозы (обработка древесины водным р-ром смеси NaOH и Na_2S) под действием нуклеофилов (ионов OH^- и SH^-) происходит расщепление эфирных связей, приводящее к деструкции протолигнина и растворению образовавшихся продуктов в варочном сульфатном щелоке

При получении целлюлозы сульфитной варкой древесины (обработкой р-рами сульфитов NH_4, Na, Ca или Mg, содержащими небольшое кол-во своб SO_2) сульфогруппа присоединяется преим в α-положение боковой цепи Одновременно происходит частичный гидролиз Л по эфирным связям При этом одни звенья сульфируются легко (при любом pH), другие – только в сильнокислых средах В нейтральных и щелочных средах сульфирование осуществляется через промежут хинонметид (IV) с послед присоединением к нему H_2SO_3, в кислых средах – через бензилкарбкатион с послед присоединением SO_3H-группы В результате Л переходит в р-р в виде *лигносульфонатов* – солей т наз лигносульфоновых к-т. Последние – сильные минер к-ты (степень диссоциации в водных р-рах 60%), выделяемые из лигносульфонатов диализом и далее с помощью ионообменных смол Товарные лигносульфонаты получают упариванием обессахаренного сульфитного щелока и выпускают в виде жидких и твердых т наз концентратов сульфитно-спиртовой барды (мол м от 200 до 60 тыс), содержащих 50–90% по массе сухого остатка Строение лигносульфоновых к-т и их солей окончательно не установлено



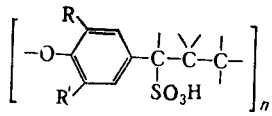
IV

Пути биосинтеза Л окончательно не выяснены Исходный продукт – D-глюкоза, непосредственные предшественники – *транс*-конифериловый, *транс*-синаповый и *транс*-кумаровый спирты Из этих спиртов Л образуется в результате дегидрогенизационной полимеризации через промежут ароксильные радикалы Биосинтез осуществляется под действием еще недостаточно изученных ферментных систем Л конечный продукт метаболизма В древесине он химически связан с полисахаридами (гл обр с гемицеллюлозами), как предполагают, сложноэфирными, гликозидными и простыми бензилэфирными связями

Л выделяется в больших кол-вах (в СССР более 2 млн т/год) как побочный продукт в основных лесохим произ-вах – целлюлозном и гидролизном Широкого применения он пока не получил Сульфатный Л – наполнитель для полимерных материалов, сырье в произ-ве фенолоформальд смол, компонент клеящих композиций в произ-ве картона и фанеры и др Лигносульфонаты – сырье при получении понизителей вязкости глинистых р-ров, синтетич дубящих в-в, ванилина, пластификаторы в произ-ве цемента и кирпича, литейные крепители и т п Гидролизный Л служит котельным топливом в лесохим произ-вах, а также сырьем для получения гранулированного активного угля, пористого кирпича, удобрений, уксусной и щавелевой к-т, наполнителей (напр , в произ-вах пластмасс), фенола и др

Лит Богомолов Б Д Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений М 1973 Лигнины под ред К В Сарканена и К Х Людвига пер с англ М 1975 Никитин В М Оболенская А В, Щеголев В П, Химия древесины и целлюлозы М 1978 *А Н Кислицын*

ЛИГНОСУЛЬФОНАТЫ, соли лигносульфоновых к-т общей ф-лы I, где R = R′ = H, R = H, R′ = OCH_3, R = = R′ = OCH_3 Мол м от 200 до 200 000 и выше Л с мол м 5000 состоят в осн из линейных молекул, с более высокой мол массой – из разветвленных Строение Л окончательно не установлено



I

Л.– анионные ПАВ. В воде обычно находятся в коллоидном состоянии (степень гидратации 30–35%) Они незначительно понижают поверхностное натяжение воды, создают стойкие эмульсии и пены. Вязкость р-ров Л. при концентрации 30–35% резко повышается. Кроме того, вязкость р-ров Л. зависит от природы катиона и т-ры, причем сильное снижение вязкости наблюдается при 20–40 °С.

Конц. р-р Л. при 100–120 °С – очень вязкий малоподвижный продукт, при 20 °С – твердый монолит. При дальнейшем охлаждении монолит приобретает хрупкость и сравнительно легко раскалывается при ударе. Т-ра застывания конц. р-ров зависит от остаточного кол-ва влаги в продукте. Так, при концентрациях Л 75–79% т. затв. 60–87 °С, при концентрациях 79–89% от 87 до 108 °С.

Л. получают обработкой древесины р-рами гидросульфитов щелочных металлов при 140 °С (см. *Лигнин*). Товарные Л получают упариванием обессахаренного сульфитного щелока и выпускают в виде жидкнх и твердых концентратов, содержащих 50–92% по массе сухого остатка.

Применяют Л. и их производные для понижения вязкости глинистых р-ров, закрепления стенок скважин при бурении, как пластификаторы в произ-ве строит. материалов, ускоряющие процесс твердения бетона и повышающие его прочность. Л. используют также для повышения твердости дорожных покрытий и предотвращения уноса почвы с откосов, для получения гранулир. комбикормов и структурирования почвы, как сырье в произ-ве ванилина и синтетич. дубящих ср-в.

Лит Никитин Н И, Химия древесины и целлюлозы, М Л, 1962, Сапотницкий С А, Использование сульфитных щелоков, 3 изд, М, 1981

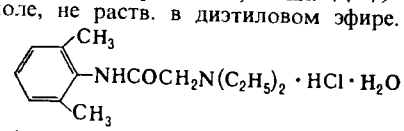
А П Мороз

ЛИГРОЙН, смесь парафиновых, нафтеновых и ароматич. углеводородов, получаемая дистилляцией нефти или газовых конденсатов (выход 15–18% от массы сырья). Пределы выкнпания 120–240 °С, плотн. 0,785–0,795 г/см^3, кинематич. вязкость 1,1 мм^2/с, содержание S не более 0,02% (для газоконденсатного Л.). Л.-компонент товарных бензинов, осветит. керосинов и реактивных топлив; экстрагент Л. на основе газовых конденсатов м. б. использован также как наполнитель жидкостных приборов, напр. манометров.

Лит Технология переработки нефти и газа, ч 3-Черножуков Н И, Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов, 6 изд, М, 1978, с 324 329, Справочник нефтепереработчика, Л 1986

В Г Спиркин

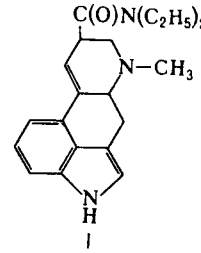
ЛИДОКАЙН (2,6-диметил-N,N-диэтиламиноацетанилида гидрохлорид, ксикаин, ксилоканн, ксилокард, марикаин), мол. м. 288,8; бесцв. кристаллы; т. пл. 74–79 °С; раств. в воде, этаноле, не раств. в диэтиловом эфире. Получают



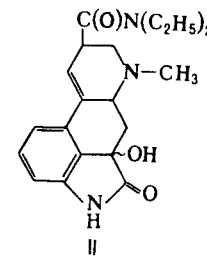
взаимод. 2,6-диметил-N,N-днэтиламиноацетанилида с хлористым водородом. Сильное местноанестезирующее ср-во, вызывает все виды местной анестезии, обладает антиаритмич. действием.

Н Т Пряшшикова

ЛИЗЕРГИ́НОВОЙ КИСЛОТЫ́ ДИЭТИЛАМИ́Д (LSD, LSD-25, делизид), соед. ф-лы I, мол. м. 323,4; бесцв. кристаллы без вкуса и запаха, т пл. 83 °С (с разл.), $[\alpha]_D^{20}$ + 30° (0,44 г в 100 г пиридина); не раств. в воде, раств. во мн. орг. р-рителях. Химически стабилен. При кипячении в течение 1 ч в 7%-ном водном р-ре КОН гидролизуется до лизергиновой к-ты и диэтиламина. Окисляется хлораминами и гипохлоритами с образованием соед. ф-лы II. С к-тами образует р-римые в воде соли (т. пл. тартрата 198 200 °С). В дозах 0,002–0,01 мг/кг при приеме внутрь (или при концентрации 0,1 мг/л и экспозиции 1 мин) вызывает у людей зрительные и эмоциональные галлюцинации, продолжающиеся до 24 ч и сопровождающиеся вегетативными расстройствами. Обладает также антигистаминной активностью. Расчетная смертельная доза для человека при приеме внутрь 0,2 мг/кг. Механизм галлюциногенного действия основан на



I



II

конкурентном антагонизме Л. к. д. и серотонина (передатчик возбуждения в центр. нервной системе). Л. к. д. впервые получен в 1938 А. Гофманом взаимод. диэтиламина с лизергиновой к-той, выделенной из спорыньи (микрогриба, паразитирующего на ржи и др. зерновых культурах). Синтез Л. к. д. из 1-бензоил-3-(β-карбоксиэтил)индола осуществлен в 1954 Р. Вудвордом.

В И Емельянов

ЛИЗИ́Н (2,6-диаминогексановая к-та, Lys, K) $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$, мол. м. 146, 19; бесцв. кристаллы. Для L-, D- и D,L-Л. т. пл. соотв. 224, 224 и 172 °С (плавятся с разл); для L- и D-Л. $[\alpha]_D^{25}$ соотв. +25,72° (концентрация 1,6 г в 100 мл 6 н. HCl) и –25.9° (концентрация 1 г в 100 мл 5 н. HCl); хорошо раств. в воде, водных р-рах к-т и щелочей, ограниченно-в этаноле, не раств. в диэтиловом эфире. При 25 °С для L-Л. pK_a 2,18, (COOH), 8,95 (α-NH_2) и 10,5 (ε-NH_2); p*I* 9,74.

По хим. св-вам Л.– α-*аминокислота* с сильными основными св-вами, обусловленными ε-аминогруппой. С к-тами дает два ряда солей, напр. с соляной к-той – гидрохлорид и дигидрохлорид. Образует нерастворимые соли с пикриновой и фосфорномолибденовой к-тами. При хим. синтезе из Л. пептидов для защиты ε-аминогруппы в нее вводят бензилоксикарбонильную, 4-хлорбензилоксикарбонильную, *трет*-бутилоксикарбонильную или трифторацетильную группу, предварительно связав α-аминогруппу и карбоксильную группу путем образования комплекса Л. с медью. Для хим. модификации в белках остатков Л. по ε-амнногруппе используют р-ции ацетилирования, трифторацетилирования и р-цию с пиродоксальфосфатом.

L-Л. необходимый компонент пищи для человека и животных (незаменнмая аминокислота). Встречается во всех организмах в составе молекул белков и пептидов, входит в состав активных центров ферментов, напр. аминотрансфераз; в больших кол-вах содержится в гистонах и протаминах (белки, входящие в состав *хроматина*). Его содержание в продуктах (на сухую массу) составляет: в пшеничной муке 1,9%, говядине 10%, коровьем молоке 8,7%.

Биосинтез Л.: из аспарагиновой и пировиноградной к-т через 2,6-диаминопимелиновую к-ту (декарбосилирование к-рой приводит к L-Л.) или из α-аминоадипиновой к-ты; последняя образуется также при распаде L-Л. в организме. Получают L-Л. микробиологически или из гидролизатов белков путем осаждения в виде пикрата. Синтетически Л. получают аминированием α-галогенкапролактама. В спектре ПМР L-Л. в D_2O хим. сдвиги (в м. д.) 3,762 (α-H), 1,91 (β-H), 1,393 (γ-H), 1,732 (δ-H), 2,649 (ε-H).

Л. применяют как кормовую добавку для восполнения дефицита этой аминокислоты в растит. белках; используют также в синтезе пептидов, в смеси с др. аминокислотами – для составления питат. сред. Впервые L-Л. выделен из казеина в 1889 Э. Дрекселем. Мировое произ-во L-Л. 32 тыс. т/год (1982).

В В Баев

ЛИЗОФОСФОЛИПИ́ДЫ, соед. общей ф-лы $ROCH_2$ – –CH(OR′)CH_2OP(O)(OH)X, где R и R′ – ацильная группа

или Н (в молекуле всегда присутствует только одна гидроксильная группа обычно в положении 2 остатка глицерина), X–H (лизофосфатидовая к-та), $CH_2CH_2\overset{+}{N}H_3$ (лизофосфатидилэтаноламин), $CH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$ (лизофосфатидилхолин, или лизолецитин) и др

Широко распространены в природе, встречаются во всех клетках и тканях (обычно 1–3% от общего содержания фосфолипидов). В бóльших кол-вах (7–22%) содержатся в плазме крови. Могут накапливаться в тканях при нек-рых патологич. состояниях, напр. при ишемии сердечной мышцы, а также в макрофагах, обработанных разл. адъювантами (в-вами, неспецифически усиливающими иммунный ответ на антиген).

Л. более полярны и легче раств. в воде, чем диацилфосфолипиды (в ф-ле R и R′–ацилы). Обладают высокой поверхностной активностью и проявляют св-ва детергентов. Образуют в воде мицеллярные р-ры (критич. концентрация мицеллообразования 10^{-3}–10^{-4} М). Сами по себе Л. не способны давать бислойные структуры, но легко формируют их при ассоциации с жирными к-тами и холестерином. При щелочном гидролизе Л. образуются жирные к-ты и замещенные глицерофосфаты (в ф-ле R и R′–H), к-рые далее расщепляются с одноврем. изомеризацией до смеси незамещенных 2- и 3-глицерофосфатов (R, R′, X–H). В условиях основного или кислотного катализа Л. изомеризуются в результате миграции ацильной группы между положениями 1 и 2 остатка глицерина. Селективное отщепление жирной к-ты от Л. происходит под действием фермента лизофосфолипазы. С помощью ацилирующих реагентов Л. могут быть переведены в диацилфосфолипиды.

Л.–ключевые соед. в процессах биосинтеза разл. фосфолипидов и их метаболич. превращений. Они образуются в организме как промежут. в-ва в процессе деацилирования–реацилирования при модификации жирнокислотного состава мембранных фосфолипидов, в биосинтезе эфиров холестерина под действием фосфатидилхолин-холестерин–ацилтрансферазы, а также при образовании простагландинов и лейкотриенов из арахидоновой к-ты. Последняя отщепляется от диацилфосфолипидов при активации мембранной фосфолипазы A_2.

Обладая высокой биол. активностью, Л. вызывают гемолиз (разрушение) эритроцитов, оказывают литическое (разрушающее) действие на клеточные мембраны, активируют макрофаги и усиливают образование антител на р-римые белки и нек-рые др. антигены. В небольших (сублитических) концентрациях индуцируют слияние мембран и ингибируют активность нек-рых мембранных ферментов, в высоких концентрациях действуют как детергенты, вызывая солюбилизацию мембранных белков и липидов. Нек-рые алкильные аналоги Л. обладают значит. противоопухолевой активностью, подавляя пролиферацию опухолевых клеток.

Л. получают из диацилфосфолипидов при их частичном щелочном гидролизе или при действии на них фосфолипаз A_1 и A_2, отщепляющих ацильный остаток соотв. из положений 1 и 2 остатка глицерина.

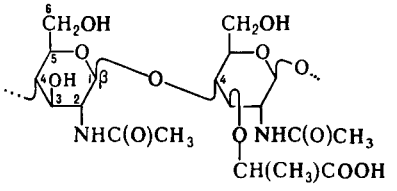
Л. применяют как эмульгаторы пищ. жиров при синтезе фосфолипидов с заданным сочетанием жирнокислотных остатков. В научных исследованиях Л. используют для солюбилизации нек-рых мембранных белков, а также как индукторы слияния мембран при получении гибридных клеток.

Лит. Weltzien H U, «Biochim Biophys Acta», 1979, v 559, № 2/3, p. 259–87; Phospholipids, ed by Y. N. Hawthorne, G B Ansell, Amst. N Y - Oxf., 1982

Л И Барсуков

ЛИЗОЦИ́М (мурамидаза), фермент класса гидролаз, катализирующий гидролиз β-1→4-гликозидной связи между остатками N-ацетилглюкозамина и N-ацетилмураминовой к-ты (см. ф-лу) пептидогликана клеточной стенки бактерий. Гидролизует также такую же связь в полимере, состоящем из остатков N-ацетилглюкозамина (хитине), но со значительно меньшей скоростью.

Л. обнаружен практически во всех организмах. У позвоночных содержится гл. обр в слезах, слюне, селезенке, легких, почках и лейкоцитах; в тканях локализуется в



лизосомах. Выделено и изучено более 50 Л. из разных источников. Все они состоят из одной полипептидной цепи и являются сильно основными белками (p*I* 10,5–11).

Наиб. изучен Л. белка куриных яиц (мол. м. 14306). Полностью определено его строение, в т. ч. третичная структура. Молекула Л. имеет форму, близкую к форме эллипсоида с осями 3,0 и 4,5 нм. Ее пересекает косая щель, в к-рой происходит сорбция и гидролиз субстрата (в ней м. б. связано 6 гликопиранозных звеньев). Щель имеет гидрофобный карман, в к-ром локализуется ацетамидная группа N-ацетилглюкозамина. Важную роль в механизме гидролиза гликозидной связи играют группа $C(O)O^-$ остатка аспарагиновой к-ты (поляризует связь) и недиссоциированный карбоксил остатка глутаминовой к-ты (донор протона). Оптим. условия для лизиса (разрушения) микробов Micrococcus lysodeikticus (обычного тест-субстрата Л.)–pH 6·7, ионная сила р-ра 0,1. Ионы Cl^- несколько активируют Л.; в отсутствие солей его активность резко падает. Повышение т-ры вплоть до 60 °С увеличивает активность Л.; дальнейшее нагревание обратимо инактивирует фермент. В р-ре (особенно в кислой среде при pH 2–3) Л. выдерживает без необратимой денатурации кратковременное кипячение. В сухом виде фермент выдерживает нагревание при 160 °С в течение 1 ч.

Конкурентные ингибиторы Л.–близкие по строению к субстрату олигосахариды с небольшим числом звеньев или моносахариды, напр. N-ацетилглюкозамин и олигомер, содержащий 2 или 3 его остатка.

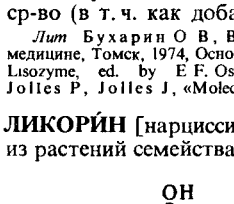
У позвоночных Л. выполняет ф-ции неспецифич. антибактериального барьера. Механизм действия обусловлен способностью фермента нарушать клеточную стенку бактерий и вызывать их лизис.

Л. применяют в медицине как противомикробное ср-во (в т. ч. как добавка в продукты питания для детей).

Лит Бухарин О В, Васильев Н В, Лизоцим и его роль в биологии и медицине, Томск, 1974, Основы биохимии, пер с англ, т 1, М, 1981, с 313–17, Lisozyme, ed. by E F. Osserman, R E Canfield, S Beychok, N Y, 1974, Jolles P, Jolles J, «Molec and Cell Biochem», 1984, v 63, № 2, p 165–89

Н А Кравченко

ЛИКОРИ́Н [нарциссин, галантизин], алкалоид, выделенный из растений семейства амариллисовых (Amaryllidaceae). Особенно богаты им растения родов кливия (Clivia), кринум (Crinum), галантус (Galanthus), унгерния (Ungernia). Представляет собой бесцв. кристаллы, мол. м. 287,31, т. пл. 265–266 °С (для препарата, полученного перекристаллизацией из метанола); плохо раств. в орг. р-рителях и воде. Т. пл. гидрохлорида 217 °С, пикрата 196 °С. В УФ спектре имеются максимумы поглощения при 240 и 292 нм ($\lg\varepsilon_\lambda$ соотв. 3,59 и 3,67); в спектре ЯМР наблюдаются синглеты при 5,95, 6,80 и 6,98 м. д.; в масс-спектре основной пик обусловлен ионом с *m*/*z* 227. Мн. хим. р-ции Л. сопровождаются ароматизацией кольца С.



Л. экстрагируют 1%-ным водным р-ром HCl из надземной части унгернии Северцова (Ungernia Sewertzowii).

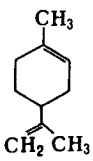
Л усиливает секрецию бронхиальных желез, обладает анальгезирующим, жаропонижающим противовоспалительным св-вами, в малых дозах оказывает отхаркивающее действие, в больших – вызывает рвоту Л и его производные (дигидроликорин, диацетилликорин, диацетилдигидроликорин) обладают антибластомным действием Л – мощный ингибитор роста и размножения клеток высших растений, морских водорослей дрожжей В очень низких концентрациях ингибирует биосинтез аскорбиновой к-ты Гидрохлорид Л – отхаркивающее ср-во при воспалит процессах в легких и бронхах

Лит Cook J W Loudon J D в кн The alkaloids Chemistry and physiology ed by R H F Manske H L Holmes v 2 N Y 1952 p 331 52 Wildman W C там же v 6 N Y 1960 p 289 413 его же там же v 11 N Y 1968 p 307 405

М В Телешенецкая

ЛИМАЦИДЫ, то же, что *моллюскоциды*

ЛИМОНЕН (1 8 *п*-ментадиен), мол м 136,24, бесцв летучая жидкость с приятным лимонным запахом, т пл −74 35 С, т кип 175,5–176,5 °С, d_4^{20} 0,8422, n_D^{20} 1,4746, $[\alpha]_D^{20}$ +126,84° и −123,7°, давление пара (20 °С) 139,6 Па, хорошо раств в неполярных орг р-рителях, не раств в пропиленгликоле, глицерине, воде Легко окисляется на воздухе, целенаправленным окислением можно получить *карвон* (+)-Л и (−)-Л сравнительно устойчивы при термич воздействии не превращаются в др углеводороды при нагр до 250–400 °С, а лишь постепенно рацемизуются, давая (±)-Л , иазываемый дипентеном (Д), т пл −95,5 °С, т кип 178 °С, d_4^{20} 0,8424, n_D^{20} 1,4715, крекинг Л и Д при 500–700 °С приводит к изопрену Л и Д в присут минер к-т гидратируются с образованием терпинеола и терпингидрата, при каталич гидрировании превращаются в *п*-меитан, при дегидрировании – в *п*-цимол



(−)-Л и Д входят в состав почти всех скипидаров и эфирных масел хвойных деревьев (+)-Л содержится в лимонном масле, запах к-рого обусловлен его присутствием, в померанцевом [до 90% (+)-Л], бергамотном, апельсиновом и др эфирных маслах (+)-Л и (−)-Л выделяют из эфирных масел Д получают гл обр пиролизом α-пинена Л используют при составлении парфюм композиций, мыльиых отдушек и пищ эссенций, а также для получения карвона, Д – для получения нек рых душистых в-в и флотореагентов, как р ритель для лаков, смол и восков Т всп 42 °С, т воспл 237 °С, КПВ 0,75–6,1% по объему $ЛД_{50}$ для (+)-Л 5 г/кг (крысы, перорально)

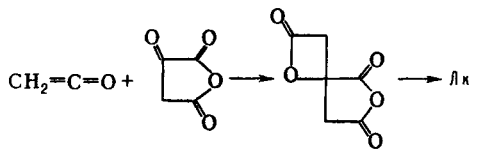
Л А Хейфиц

ЛИМОННАЯ КИСЛОТА (2-гидрокси-1,2,3 пропантрикарбоновая к-та) $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$, мол м 192,12, бесцв кристаллы с моноклинной решеткой (a = 1,2817 нм, b = 0,5628 нм, c = 1,1465 нм, β 111,22°, z = 4), пространств группа $P2_1/a$, т пл 153,5 °С, d_4^{20} 1,665, n_D^{150} 1,460, $\Delta H^0_{сгор}$ −1990 кДж/моль (30 °С), рK_a при 25 °С 3,128, 4,761 и 6,388, р римость (в %) в воде 59,2 (20 °С), 84 (100 °С), этаноле 38,3 (25 °С), диэтиловом эфире 1,05 (25 °С) Из водного р-ра при т ре ниже 36,5 °С кристаллизуется в виде моиогидрата, для к рого d_4^{20} 1,542, n_D^{20} 1,498, $\Delta H^0_{сгор}$ −1973 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1843 кДж/моль, р-римость (в %) в метаноле 66,6 (20 °С), этаноле 49,8 (25 °С), пропаноле 38,5 (20 °С), этилацетате 5,3 (25 °С), диэтиловом эфире 2 2 (25 °С), хлороформе 0,007 (25 °С)

Л к проявляет св-ва многоосновных *карбоновых кислот*, образует три ряда солей и эфиров (цитратов) по карбоксильным группам Ацилируется по группе ОН Как гидроксикислота образует стабильные комплексы с многовалентными катионами При нагр до 175 °С превращается в смесь аконитовой $HOOCCH{=}C(COOH)CH_2COOH$ и 3-кетоглутаровой $HOOCCH_2C(O)CH_2COOH$ к-т, выше 175 °С – в итаконовую к-ту При окислении с помощью $KMnO_4$ или H_2O_2 образует 3 кетоглутаровую к-ту

Л к важный продукт обмена в в в живых организмах, участвует в цикле трикарбоновых к-т и глиоксилатном цикле Растения способны накапливать Л к , так, плоды цитрусовых содержат 6–8% Л к , листья махорки – 8–14%, культуральные жидкости нек-рых бактерий – до 10%

Осн пром способ получения Л к – сбраживание сахара, патоки или мелассы штаммами грибков Aspergillus niger Получают ее также извлечением из растит сырья или взаимод кетена с ангидридом щавелевоуксусной к-ты



Обнаружение Л к основано на образовании флуоресцирующих соед при сплавлении, напр , с мочевиной или резорцином Методы количеств определения включают перманганато-, иодо- и ванадатометрию, а также превращение при действии брома в пентабромацетон, определяемый, напр , гравиметрически

Л к и ее соли широко используют в пищ пром-сти как вкусовые в-ва, в качестве компонентов буферных р ров, для предохранения жиров от порчи, в фармацевтич пром-сти как компоненты мн лек ср-в (лимоннокислый Na – антикоагулянт), Л к используется для снятия ржавчины и окалины с металлич пов-стей, при электротравлении меди, в таннирующих р-рах в ситцепечатании, при произ-ве диазобумаг Триэтиловый и трибутиловый эфиры ацетиллимонной к-ты – пластификаторы, триаллиловый эфир – мономер Мировое произ во Л к 250 000 т (1974), 65% используется в пищевой и 15% – в фармацевтич пром-сти

Лит Kirk Othmer encyclopedia 3 ed v 6 N Y 1979 p 150 79

Д В Иоффе

ЛИНАЛООЛ (3,7-диметил-1,6-октадиен-3-ол) $(CH_3)_2C{=}{=}CHCH_2CH_2C(CH_3)(OH)CH{=}CH_2$, мол м 154,24, бесцв жидкость с запахом ландыша, т кип 198–200 °С, d_4^{20} 0,8607, n_D^{20} 1,4614, давление пара 18,6 Па при 20 °С, раств в этаноле, пропиленгликоле и эфирных маслах, не раств в воде и глицерине Обладает бактерицидными св-вами Содержится в эфирных маслах Способы получения (+)-Л (кориандрол) – из кориандрового масла, (−)-Л (ликареол) – из масла мускатного шалфея, лавандового и др , (±)-Л (мирценол) – гидролизом продукта присоединения HCl к мирцену, гидрированием дегидролиналоола и др Т всп 82 °С, т самовоспл 290 °С, КПВ 0,13–3% по объему, температурные пределы взрываемости 42–97 °С, $ЛД_{50}$ 2,79 г/кг (крысы, перорально)

Из эфиров Л наиб важен линалилацетат – бесцв жидкость с запахом ландыша, т кип 220 °С, d_4^{20} 0,8998, n_D^{20} 1,4500–1,4520, давление пара 9,04 Па при 20 °С, порог запаха 1,33 10^{-8} г/л, р-римость такая же, как у Л Содержится во мн эфирных маслах Получают его ацетилированием Л в мягких условиях или гидрированием ацетата дегидролиналоола Т всп 95 °С, т самовоспл 241 °С, КПВ 0,2–1,06% по объему, температурные пределы взрываемости 84 -116 °С

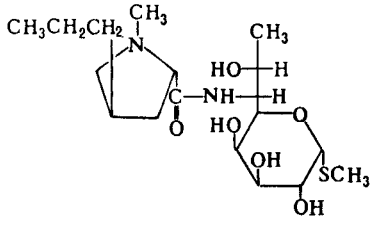
Л и его ацетат широко используют при составлении парфюм композиций, отдушек для мыла и косметич изделий Л – сырье для получения цитраля и др душистых в-в

Л А Хейфиц

ЛИНЕЙНАЯ ПЕРЕДАЧА ЭНЕ́РГИИ, см *Ионизирующие излучения*

ЛИНКОМИЦИН, антибиотик, продуцируемый Streptomyces lincolnensis, мол м 406,54 бесцв кристаллы со слабоосновными св-вами, рK_a 7,6 Получают в виде гидрохлорида из культурального фильтрата последовательной экстракцией бутанолом при pH 10,0, водой при pH 2,0 и CH_2Cl_2 при pH 10,0 с послед упариванием и осаждением соли из кислых водных р-ров Гидрохлорид Л бесцв кристаллы, т пл 139–142 °С, $[\alpha]_D^{20}$ +137° (вода, 1,0%), раств в воде, этаноле, метаноле, в сухом виде устойчив, при 70 °С сохраняет активность в течение 6 мес

Активен в отношении большинства грамположит. кокков (стафилококки, стрептококки, пневмококки), нек-рых грамположит. палочек (Bacillus anthracis), микоплазм, гемофильной палочки, бактероидов. Механизм антимикробного



действия связан с подавлением синтеза белка, блокирования образования полисомальных функциональных комплексов и трансляции связанных с транспортной РНК аминокислот.

$ЛД_{50}$ для крыс более 4000 мг/кг при пероральном введении и 1000 мг/кг – при подкожном.

В СССР выпускаются разл. лек. формы Л.

Лит Кожыбски Т., Ковшык-Гиндифер З., Курылович В., Антибиотики Происхождение, природа и свойства, пер. с польск., т. 1, 2, Варшава, 1969, с. 117–121; Навашин С. М., Фомина И. П., Рациональная антибиотикотерапия. Справочник, 4 изд., М., 1982, с. 146–49 *С. Е. Есипов*

ЛИНО́ЛЕВАЯ КИСЛОТА́, см. *Незаменимые жирные кислоты.*

ЛИНОЛЕ́НОВАЯ КИСЛОТА́, см. *Незаменимые жирные кислоты.*

ЛИОТРО́ПНЫЕ РЯДЫ́ (от греч. lýō – растворяю и tropḗ – поворот, перемена) (ряды Гофмейстера), ряды ионов, расположенные в порядке усиления или ослабления их влияния на св-ва р-рителя (вязкость, поверхностное натяжение, растворяющую способность и др.), а также на скорость и глубину хим. р-ций и физ.-хим. процессов в данном р-рителе. Это влияние наз. лиотропным действием ионов и обусловлено гл. обр. *сольватацией* (в случае водных систем – гидратацией). Напр., по возрастающей способности адсорбироваться из водных р-ров на адсорбентах, уменьшению высаливающего и ослаблению коагулирующего действия и нек-рым др. св-вам составляются след. Л. р.:

Li^+, Na^+, NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+

UO_2^{2+}, Be^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}

F^-, CH_3COO^-, $HCOO^-$, Cl^-, Br^-, NO_3^-, I^-, CNS^-

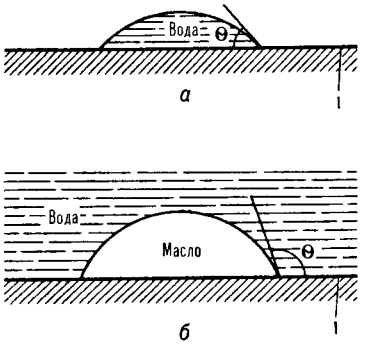
Последовательность ионов в этих рядах соответствует уменьшению энергии гидратации. В том же порядке возрастает сродство катионов к сильнокислотным катионитам и анионов к сильноосновным анионитам в процессах *ионного обмена*. При изменении состава р-рителя, концентрации водородных ионов, т-ры порядок расположения нонов в Л. р. может меняться вплоть до полного обращения.

Лит Гордон Дж., Органическая химия растворов электролитов, пер. с англ., М., 1979, Мархол М., Ионообменники в аналитической химии, пер. с англ., ч. 1, М., 1985, с. 26, 33–36 *Л. А. Шиц*

ЛИОФИ́ЛЬНОСТЬ И ЛИОФО́БНОСТЬ (от греч. lýō – растворяю, philéō – люблю и phóbos – страх), характеристики *межмолекулярного взаимодействия* в-ва и среды (напр., воды, углеводорода), в к-рой оно находится. В случаях, когда средой служит вода, используют обычно термины «гидрофильность» и «гидрофобность» (от греч. hýdōr вода), а если средой является углеводород (масло, жир) – термины «олео(или липо)фильность» и «олео(липо)фобность» (от лат. oleum и греч. lípos – масло).

Если в-во и среда близки по строению молекул или молекулы в-ва сильно взаимод. со средой, напр. образуют *водородные связи*, то говорят о лиофильности, при слабом взаимод. в-ва и среды – о лиофобности. Мерой интенсивности межмол. взаимодействий может служить *поверхностное натяжение* γ пов-сти раздела в-ва со средой; степень лиофильности тем выше, чем ниже γ. Количеств. критерии перехода от лиофобности к лиофильности, характеристики и эксперим. методы определения степени Л. и л. зависят от строения изучаемой системы. Можно выделить: плоские пов-сти; частицы (порошки) и пористые тела; собственно *дисперсные системы*, прежде всего свободнодисперсные. Понятия Л. и л. могут быть отнесены также к молекулам и их частям. Так, молекулы *поверхностно-активных веществ* (ПАВ) образованы гидрофильными полярными группами и олеофильными углеводородными цепями; соотношение между этими частями молекул ПАВ определяет их гидрофильно-липофильный баланс (см. также *Эмульсии*).

Л. и л. пов-сти твердого тела количественно характеризуется краевым углом *смачивания* θ (в воздушной среде); этот угол измеряется внутри жидкости (см., напр., рис., *а*). Пов-сть лиофильна по отношению к нанесенной на нее жидкости при $\theta < 90°$. При этом поверхностное натяжение границы раздела твердого тела с жидкостью меньше, чем границы раздела твердое тело – воздух, и работы *адгезии* W_a и *когезии* W_k связаны соотношением $W_a > W_k/2$. Пов-сть тем более лиофильна, чем ниже θ; на предельно лиофильных пов-стях, когда $W_a \geq W_k$, происходит растекание жидкости. При $\theta > 90°$ и $W_a < W_k/2$ пов-сть лиофобна. Гидрофильными являются, напр., пов-сти оксидов металлов, силикатных и алюмосиликатных минералов, гидрофобными – пов-сти парафина, фторопластов (см. подробнее



Смачивание водой гидрофильной пов-сти (*а*) и избирательное смачивание олеофильной (гидрофобной) пов-сти (*б*). 1 пов-сть твердого тела

Гидрофобное взаимодействие). Углеводороды, имеющие низкую работу когезии, растекаются по большинству пов-стей (за исключением фторопластов), поэтому олеофобность и олеофильность м. б. охарактеризованы только по углу избирательного смачивания, к-рый измеряется при нанесении капли одной жидкости (напр., углеводорода) на пов-сть раздела твердого тела с другой жидкостью (водой; рис., *б*); угол θ отсчитывается в более полярной жидкости (воде).

Л. и л. отдельных частиц можно характеризовать их способностью удерживаться пов-стью жидкости (см *Флотация*) или силами сцепления частиц при непосредств контактировании в жидкости (см. *Структурообразование* в дисперсных системах), а порошка или дисперсной пористой структуры – скоростью и равновесной высотой пропитки жидкостью. При высокой уд. пов-сти порошков и пористых тел Л. и л. могут быть охарактеризованы их способностью адсорбировать пары жидкости, теплотами адсорбции и смачивания или соотношением теплот смачивания двумя жидкостями. Тепловые эффекты особенно велики для твердых тел, способных к сольватации средой и набуханию в ней; напр., для крахмала отношение теплот смачивания водой и углеводородом может достигать 20. Степень лиофильности м. б. также охарактеризована величиной «исключенного объема» жидкости (по изменению р-римости в ней разл. в-в в присут. твердых частиц), по увеличению гидродинамич. радиуса движущихся частиц; более детальные сведения о взаимод. пов-сти твердого тела со средой дают спектральные методы.

Л. и л. дисперсных систем – понятия, к-рые первоначально использовались для описания обратимости коагуляции дисперсных систем и их чувствительности к

действию малых добавок электролитов; лиофильными коллоидами наз. р-ры высокомол. в-в По совр. определению, к лиофильным коллоидным системам (ЛФЛКС) относят термодинамически равновесные микрогетерог. системы, образование к-рых из макроскопич. фаз сопровождается понижением термодинамич. потенциала и может идти самопроизвольно (самопроизвольное диспергирование). Лиофобные системы термодинамически неравновесны вследствие значит избытка энергии на пов-сти раздела дисперсная фаза – дисперсионная среда.

Термодинамич. равновесность ЛФЛКС определяется компенсацией поверхностной энергии энтропийным фактором, связаниым с участием частиц дисперсной фазы в тепловом (броуновском) движении. Такая компенсация осуществляется, если поверхностное натяжение межфазной пов-сти γ_{12} меньше критич. величины $\gamma_c = \beta kT/d^2$, где k – постоянная Больцмана, T – абс. т-ра, d – размер частиц, а коэф. β, зависящий от концентрации коллоидиой системы, равен 5–10; при комнатной т-ре и $d \approx 10^{-8}$ м γ_c составляет сотые доли мДж/м^2.

В ЛФЛКС реализуется равновесное распределение частиц по размерам Узкое распределение частиц по размерам и высокое равновесное содержание в-ва в коллоидно-дисперсном состоянии (высокая коллоидная р-римость) характерны для дисперсий мицеллообразующих ПАВ (см. *Мицеллообразование*); в этих дисперсиях уменьшение размеров частиц вызывает резкий рост поверхностного натяжения. Образование равновесной коллоидной системы при высокой мол. р-римости происходит в критич. системах.

Лиофобные дисперсные системы образуются в результате конденсации в-ва из гомог. фазы (напр., из пересыщенного р-ра) или при диспергировании макроскопич. фаз путем мех. измельчения либо электрораспыления, что требует значит. затрат энергии. Возможно диспергирование и без внеш. воздействия («квазисамопроизвольное» диспергирование). Так, если поверхностная энергия границ зерен в поликристаллич. твердом теле больше или равна удвоенной энергии границы раздела твердое тело – жидкость (условие Гиббса – Смита), жидкая фаза распространяется по границам зерен с образованием дисперсной системы, в к-рой частицы разделены тонкими (10^{-7}–10^{-8} м) жидкими прослойками.

Принципиальная термодинамич. неустойчивость лиофобных систем обусловливает протекание в них процессов, ведущих к изменению их строения и разрушению: *коагуляции*, коалесценции (см. *Эмульсии, Пены*), диффузионному переносу в-ва от малых частиц к более крупным, седиментации. При высокой лиофильности частиц система м. б. термодинамически устойчивой к коагуляции; если при этом в-во дисперсной фазы нерастворимо в дисперсионной среде, св-ва дисперсии сходны со св-вами ЛФЛКС, в частности подобные «псевдолиофильные» системы могут возникать путем пептизации гелей и скоагулированных осадков, близкой по природе к самопроизвольному диспергированию.

Управление Л и л. осуществляется хим. модифицированием пов-сти, напр. «прививкой» к пов-сти твердого тела лиофильных или лиофобных функц. групп, а также введением в систему ПАВ, изменяющих характер взаимод. на межфазной пов-сти В зависимости от природы ПАВ возможна как частичная или полная лиофилизация, так и лиофобизация. Особенно эффективная лиофилизация достигается при образовании на пов-стях частиц т. наз. структурно-мех. барьера – плотных слоев низко- или высокомол. ПАВ, к-рые имеют лиофильную наружную пов-сть и способны противостоять мех. воздействию при приближении частиц друг к другу. Регулирование Л. и л. позволяет управлять св-вами пов-стей и дисперсных систем и широко используется во мн областях техники и технологии.

Понятие о Л. и л. введено в 1909 Г. Фрёйндлихом как обобщение понятия «гидрофильность и гидрофобность», предложенного Ж. Перреном в 1905; большой вклад в развитие учения о Л. и л. внесен М. Фольмером, П. А. Ребиндером, А. В. Думанским, Ф. Д. Овчаренко, Е. Д. Щукиным, А. И. Русановым и др.

Лит Сумм Б Д, Горюнов Ю В, Физико-химические основы смачивания и растекания, М, 1976, Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем Респ межвед сборник, К, в 11, 1978, там же, 1981, в 13, там же, 1985, в 17, Щукин Е Д, Перцов А В, Амелина Е А, Коллоидная химия, М, 1982

А В Перцов

ЛИОФО́БНОСТЬ, см. *Лиофильность и лиофобность*.

ЛИПА́ЗЫ (от греч. lipos – жир) (триацилглицерол – ацилгидролазы), ферменты класса гидролаз, катализирующие гидролиз эфиров глицерина и высших карбоновых к-т, напр.:

$$\begin{array}{l} CH_2OC(O)C_{17}H_{33} \\ | \\ CHOC(O)C_{17}H_{33} \\ | \\ CH_2OC(O)C_{17}H_{33} \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3C_{17}H_{33}COOH$$

Иногда к Л. относят также фермент холестеролэстеразу, расщепляющую эфиры холестерина. Гидролиз триацилглицеринов идет преим. в положении 1. Ди- и моноацилглицерины гидролизуются медленно.

Л. широко распространены у млекопитающих (панкреатич. и тканевые Л.), растений, дрожжей и бактерий. Из плазмы крови и молока выделена также Л. (липопротеидлипаза), гидролизующая триацилглицерины, связанные с белком, к-рые входят в состав липопротеинов низкой плотности.

Наиб. изучена панкреатич. Л. свиньи (мол. м. 48 тыс.). Она существует в виде 2 форм (А и В) и представляет собой гликопротеин. Состоит из одной полипептидной цепи с 6 дисульфидными связями и содержит 2 меркаптогруппы, блокирование к-рых не влияет на активность фермента. Активный центр этого фермеита содержит серин (он занимает положение 110 в полипептидной цепи). В организме панкреатич. Л. функционирует в комплексе с колипазой (белок с мол. м. 10 тыс.), по-видимому защищающей Л. от ингибирующего действия солей желчных к-т. Холестеролэстераза обладает гидролитич. и синтетазной активностью. Этот фермент (мол. м. 65–69 тыс.) из панкреатич. сока крысы проявляет оптим. каталитич. активность при pH 6–7.

Особенность Л. – их активация на пов-сти раздела фаз, образованных липидом и водой. Фермент очень медленно гидролизует эфиры глицерина и карбоновых к-т с короткой углеводородной цепью, находящиеся в истинных р-рах. Однако при увеличении концентрации эфира выше критич. концентрации мицеллообразования скорость гидролиза резко возрастает. Предполагают, что Л. имеют специфич. участок, ответственный за «активацию пов-стью», а сама активация обусловлена конформац. изменениями молекулы фермента. Оптим. каталитич. активность Л. проявляется при pH 8–9. Однако нек-рые Л. растений и микроорганизмов активны в слабокислой среде (pH 4–6).

Л. играют важную роль в обмене липидов. Их используют для обезжиривания шкур, ароматизации и ускорения созревания сыров, как компонент лек. ср-в.

Лит Брокерхоф Х, Дженсен Р, Липолитические ферменты, пер с англ, М, 1978, Lipases, ed. by B Borgström, H L Brockman, Amst., 1984

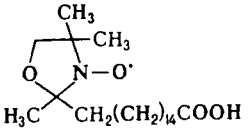
В К Антонов

ЛИПИ́ДНЫЕ ЗО́НДЫ, липиды, несущие «репортерные» группы (метки) – спиновые, флуоресцентные и др., – поведение к-рых в изучаемой системе можно регистрировать к.-л. методом (обычно спектральным).

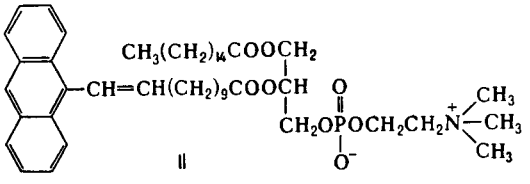
Осн. требования к меткам в Л. з. – чувствительность к микроокружению, возможность надежного наблюдения за ее поведением, внесение меткой в наблюдаемую систему миним. возмущений. Наиб. часто применяют спиновые, флуоресцентные и фотореактивные метки, а также метки для спектроскопии ЯМР. Липиды, меченные радиоактивными атомами, к Л. з. обычно не относят.

Спиновые (свободнорадикальные) Л. з. содержат группировку с неспаренным электроном (применяются исключительно нитроксильные радикалы; см., напр., соед. ф-лы I).

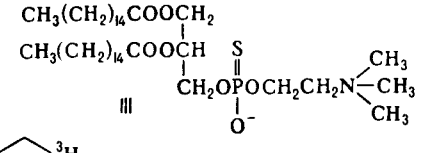
Параметры спектра ЭПР несут информацию о подвижности и ориентации окружающих Л з молекул и их частей, об окружающих электрич и магн полях (см также *Спинового зонда метод*)



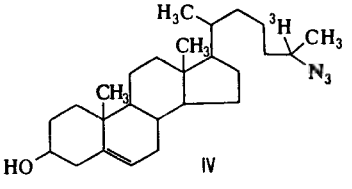
I



II



III



IV

Флуоресцентные Л з содержат группировку, обусловливающую флуоресценцию соед (II) Параметры спектров таких Л з (интенсивность испускания, поляризация и др) позволяют получать данные о подвижности и упорядоченности отдельных молекул и надмолекулярных структур (напр , участков биол мембран), о взаимод молекул и св-вах окружения (напр , полярности) Л з в изучаемой системе Флуоресцентные Л з также применяют для изучения распределения и метаболизма липидов в клетках и тканях

ЯМР-Л з содержат атомы (напр , дейтерий, фтор) или группировки (напр , фосфотионовую, III), чьи сигналы ЯМР могут быть выделены из сигналов компонентов изучаемой системы С помощью таких Л з получают информацию о подвижности и упорядоченности молекул и их частей, об анизотропии и нек-рых др св-вах изучаемой системы

Временная шкала (временные интервалы, в пределах к-рых движения метки регистрируются изменениями спектральных параметров) для спиновых Л з составляет обычно 10^{-9}–10^{-6} с, флуоресцентных – 10^{-10}–10^{-6} с, ЯМР-Л з – 10^{-6}–10^{-4} с Имеются методы, к-рые могут расширить эти пределы до 10^{-12}–10^{-13} с

Фотореактивные (фотоактивируемые, фотоаффинные) Л з , как правило, несут и радиоактивную метку (см напр , соед ф-лы IV) При освещении светом с определенной длиной волны эти Л з образуют в изучаемом объекте через промежут реакционноспособные состояния (обычно карбены или нитрены) ковалентные связи (сшивки) с расположенными рядом молекулами Изучение полученных продуктов (применяют разл виды хроматографии, электрофорез, масс- и ЯМР-спектроскопию и др) дает информацию о распределении и характере взаимод липидов с др молекулами в изучаемом объекте

Главная область применения Л з – изучение строения и функционирования биол мембран, клеток и тканей, а также метаболизма липидов

Лит Метод спиновых меток Теория и применение пер с англ , М 1979 Владимиров Ю А Добрецов Г Е, Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран, М , 1980, Chowdhry V «Annual Rev Biochem» 1979 v 48, p 293 325, Jacobs R E Oldfield E, «Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy», 1980 v 14 pt 3 p 113 36 Membrane spectroscopy, ed by E. Grell, B, 1981

Ю Г Молотковский

ЛИПИДНЫЙ БИСЛОЙ (бимолекулярный липидный слой), термодинамически выгодная форма ассоциации мн полярных липидов в водиой среде, при к-рой молекулы липидов ориентированы таким образом, что их полярные головки обращены в сторону водной фазы и формируют две гидрофильные пов-сти, а углеводородные цепи расположены приблизительно под прямым углом к этим пов-стям и образуют между ними гидрофобную область (см рис)

Л б – основа мол оргаиизации *мембран биологических* Легко формируется липидами, у к-рых невелики различия между площадью поперечиого сечения головки и углеводородных цепей. Это свойственно большинству фосфолипидов биол мембран Характериый признак липидов, образующих Л б ,– низкая величина критич концеитрации мицеллообразования (ок 10^{-10} М) Толщина Л б определяется прежде всего длиной углеводородных цепей и обычно находится в пределах 4–5 нм Присутствие в цепях *цис*-двойных связей, боковых метильных групп и др заместителей нарушает плотность упаковки молекул и приводит к уменьшению толщины бислоя

В зависимости от т-ры Л б может находиться в двух состояниях – кристаллическом (гелевом) и жидкокристаллическом Переход из одного состояния в другое связан с

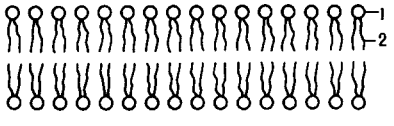


Схема липидного бислоя 1 полярная головка молекулы 2 углеводородная цепь

плавлением углеводородной фазы бислоя и происходит при строго определенной т-ре ($T_{фп}$), характерной для каждого липида Наиб высокой $T_{фп}$ обладают липиды с неразветвленными насыщенными углеводородными цепями Наличие заместителей и особенно *цис*-двойных связей в углеводородных цепях понижает $T_{фп}$

При т-рах ниже $T_{фп}$ углеводородные цепи липидных молекул имеют максимально вытянутую трансоидную конформацию, плотно упакованы и обладают ограниченной подвижностью Плавление углеводородной фазы сопровождается резким усилением подвижности цепей в результате их *транс-*, *гош*-изомеризации Вследствие близкого расположения в бислое соседних цепей, препятствующих своб вращению вокруг связей С—С, изомеризация происходит в виде сопряженных поворотов в смежных звеньях углеводородных цепей

В жидкокристаллич состоянии липидные молекулы способны легко мигрировать вдоль пов-сти бислоя Коэф латеральной диффузии липидов лежит в пределах 10^{-7}–10^{-9} см^2/с При переходе бислоя в гелевое состояние скорость такой диффузии резко падает Миграция липидных молекул с одной стороны бислоя на другую (т наз флип-флоп) происходит медленно Полупериод флип-флопа составляет неск часов или даже дней, что обусловлено необходимостью преодоления высокого энергетич барьера при переносе полярной головки липидной молекулы через гидрофобную область бислоя

Распределение молекул в плоскости Л б может быть неоднородным и зависит от состава липидов, фазового состояния, а также присутствия мембраноактивных в-в Такое распределение, приводящее к образованию липидных доменов (кластеров) разного состава, происходит, если липиды различаются по структуре полярных головок, углеводородные цепи отличаются по длине более чем на две метиленовые группы и имеют разную степень ненасыщенности Распределение липидов между сторонами бислоя также м б неодинаковым и зависит от его кривизны,

соотношения размеров полярных и неполяриых частей липидной молекулы, ее заряда и др.

Искусств. мембраны, построенные на основе Л. б., позволяют воспроизвести в модельных системах (напр., в *липосомах*) мн. ф-ции и характеристики биол. мембран.

Лит. Ивков В. Г., Берестовский Т. Н., Динамическая структура липидного бислоя, М., 1981; Ивков В. Г., Берестовский Т. Н., Липидный бислой биологических мембран, М., 1982. *Л. И. Барсуков*

ЛИПИДПЕРЕНОСЯЩИЕ БЕЛКИ (липид-обменивающие белки), р-римые внутриклеточные белки, способные переносить липиды и обменивать их между мембранами. Содержатся в малых кол-вах в цитоплазме клеток животных, растений, дрожжей и нек-рых бактерий. По субстратной специфичности делятся на моноспецифичные, переносящие липидные молекулы только одного типа, неспецифичные (универсальные), способные переносить и обменивать широкий круг разл. липидов, и белки со смешанной специфичностью, к-рые переносят липиды двух или трех типов, хотя и с разными скоростями. Как правило, Л. б. не проявляют особой избирательности по отношению к к.-л. определенному типу мембран: они могут обменивать липиды между мембранами прир. происхождения (целые клетки или субклеточные частицы), искусств. мембранами (напр., липосомы), а также между мембранами и липопротеинами плазмы крови.

Наиб. изучены фосфолипид-обменивающие белки. Их мол. м. от 11 до 32 тыс., p*I* 4,7–5,8 (кислые Л. б.) и 8,4–9,7 (основные Л. б.), гидрофобность ок. 4,19 кДж на 1 аминокислотный остаток. Первичная структура установлена для фосфатидилхолинспецифичного белка, выделенного из печени быка. Он состоит из одной полипептидной цепи, содержащей 213 аминокислотных остатков; имеет 2 дисульфидных мостика между $Cys^{17}-Cys^{63}$ и $Cys^{93}-Cys^{207}$ (буквы обозначения см. в ст. *Аминокислоты*; цифры в верх. индексе показывают порядковый номер аминокислотного остатка в полипептидной цепи). Сегмент $Val^{171}-Phe^{176}$ принимает участие во взаимод. белка с липидом. Последний располагается в гидрофобной полости белковой глобулы и изолирован от окружающей водной среды. Липид м. б. удален из Л. б. без потери активности последнего экстракцией орг. р-рителями и мягкими детергентами. Одна молекула такого белка переносит одну молекулу фосфатидилхолина.

Перенос липидов с помощью Л. б. может осуществляться путем обмена липидами только одного типа без изменения липидного состава мембраны, замещением в мембране липидов одного типа на липиды др. типа, переносом липидов из одной мембраны в другую. Все процессы протекают асимметрично, т. е. Л. б. воздействуют только на ту пов-сть мембраны, к-рая находится с ними в контакте.

Л. б. выделяют из микросом путем центрифугирования клеточного гомогената при ускорении 105 000 g с послед. осаждением белков сульфатом аммония. Индивидуальные белки получают фракционированием с помощью хроматографии (в т. ч. на гелях агарозы, содержащих ковалентно иммобилизованные фосфолипиды, и гель-фильтрацией на сефадексе), а также изоэлектрич. фокусированием в градиенте pH. Активность Л. б. определяют по перераспределению метки (изотопной, спиновой или флуоресцентной; см. *Липидные зонды*) между донорными мембранами, содержащими меченые липиды, и немечеными акцепторными мембранами.

Л. б. не разрушают мембраны, не проникают через липидный бислой и осуществляют обмен в мягких условиях, близких к физиологическим. Благодаря этим св-вам они нашли широкое применение при исследовании структуры и ф-ций биол. мембран. Их используют для избирательного введения меченых липидов в наружный и внутренний монослой мембраны, для направленной модификации в ней липидного состава, для изучения трансмембранной миграции липидных молекул и их распределения в мембранах, для выяснения механизмов функционирования мембранных ферментов.

Физиол. роль Л. б. не установлена. Предполагают, что они участвуют в биогенезе и обновлении мембран, перенося липиды от мест их биосинтеза к местам сборки мембраны, а также играют определенную роль в регуляции липидного состава клеточных мембран. См. также *Белки-переносчики*.

Лит. Барсуков Л. И., в кн.: Итоги науки и техники, сер. Биофизика, т. 11, М., 1979, с. 189–230; Zilversmit D. B., Hughes M. E., в кн.: Methods in membrane biology, v. 7, ed. by E. D. Korn, N. Y.–L., 1976, p. 211–59; Kader J.-C., Daudy D., Mazliak P., в кн.: Phospholipids, ed. by J. N. Hawthorne and G. B. Ansell, Amst.–N. Y.–Oxf., 1982, p. 279–311. *Л. И. Барсуков*

ЛИПИ́ДЫ (от греч. lipos – жир), жироподобные в-ва, входящие в состав всех живых клеток. Определение понятия липидов неоднозначно. Иногда к Л. относят любые прир. в-ва, извлекаемые из организмов, тканей или клеток такими неполярными орг. р-рителями, как хлороформ, диэтиловый эфир или бензол. В нек-рых случаях Л. рассматривают как производные жирных к-т и родственных им соед. или как любые прир. амфифильные в-ва (их молекулы содержат как гидрофильные, так и гидрофобные группировки). Ни одно из этих определений не является исчерпывающим. Следует ли причислять к Л. терпеноиды, жирорастворимые витамины и гормоны, остается спорным.

Исторический очерк. Нек-рые Л. (*жиры животные, растительные масла*) используют с древнейших времен как продукты питания, для приготовления лек. и косметич. препаратов, лакокрасочных материалов, а также для освещения. С нач. 18 в. Л. стали использовать для мыловарения, а в 20 в. – для приготовления моющих ср-в, эмульгаторов, детергентов, пластификаторов и технол. смазок. Первый элементный анализ Л. выполнен в нач. 19 в. А. Лавуазье, а первые исследования по выяснению хим. строения Л. принадлежат К. Шееле и М. Шевре́лю. Впервые синтезы триглицеридов осуществили М. Бертло в 1854 и Ш. Вюрц в 1859. Фосфолипиды выделены М. Гобли в 1847, а затем получены в более чистом виде Ф. А. Хоппе-Зейлером в 1877. К этому времени уже было установлено строение ряда важнейших жирных к-т.

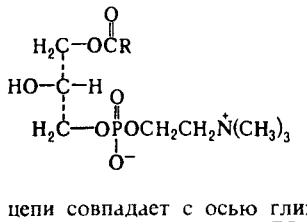
Дальнейшую историю изучения Л. можно разделить на три периода, различающиеся по методич. уровню исследований. На первом этапе (1880–1950) Л. исследовали традиционными методами орг. химии, второй этап (1950–1970) характеризуется широким применением методов хроматографии, а последний (70–80-е гг.) – использованием таких физ.-хим. методов, как масс-спектрометрия, оптич. спектроскопия и радиоспектроскопия, флуоресцентный анализ и др.

Классификация Л. В соответствии с хим. строением различают три осн. группы Л.: 1) жирные к-ты и продукты их ферментативного окисления, 2) глицеролипиды (содержат в молекуле остаток глицерина), 3) Л., не содержащие в молекуле остаток глицерина (за исключением соед., входящих в первую группу). В первую группу входят наряду с жирными к-тами *простагландины* и др. гидроксикислоты; во вторую – моно-, ди- и триглицериды и их алкил- и 1-алкенил (*плазмалогены*) замещенные аналоги, а также *гликозилдиглицериды* и большинство *фосфолипидов*; в третью группу входят *сфинголипиды, стерины* и *воски*. По др. классификации (она приведена на схеме), Л. подразделяют на нейтральные Л., фосфолипиды и гликолипиды. В организмах встречаются также многочисл. типы минорных Л. – *фосфатидилглицерин, липопептиды, липополисахариды, диольные липиды* и др. В липидных экстрактах часто присутствуют продукты частичного гидролиза Л. – *лизофосфолипиды* и своб. жирные к-ты, а также продукты автоокисления и ферментативного окисления последних, в т. ч. разнообразные продукты превращ. арахидоновой к-ты – т. наз. *эйкозаноиды* (простагландины, *лейкотриены* и др.).

Структура. Наиб. распространенные типы Л. – глицеролипиды и производные сфингозина $CH_3(CH_2)_{12}CH=$ $=CHCH(OH)CH(NH_2)CH_2OH$. В нейтральных глицеролипидах гидроксильные группы глицерина замещены остатками жирных к-т, алифатич. спиртов или альдегидов. В полярных глицеролипидах две гидроксильные группы глицерина замещены чаще всего жирными к-тами, а третья связана

либо с остатком ортофосфорной к-ты (свободной или этерифицированной холином, этаноламином, серином, глицерином или миоинозитом), либо с остатками сахаров, как у гликозилдиглицеридов. Положение заместителей в молекуле

глицерина обозначают по т наз системе стереоспецифич нумераций если в фишеровской проекции вторичная гидроксигруппа глицеринового остатка находится слева, то углеродным атомам, расположенным выше и ниже этой группы, присваивают соотв номера 1 и 3, снабдив их индексом *sn* (напр, *sn*-1-ацил-3-глицерофосфохолин, см ф-лу) Наряду с диацилглицерофосфолипидами распространены глицерофосфолипиды содержащие в положении *sn*-1 алкильные или 1-алкенильные заместители



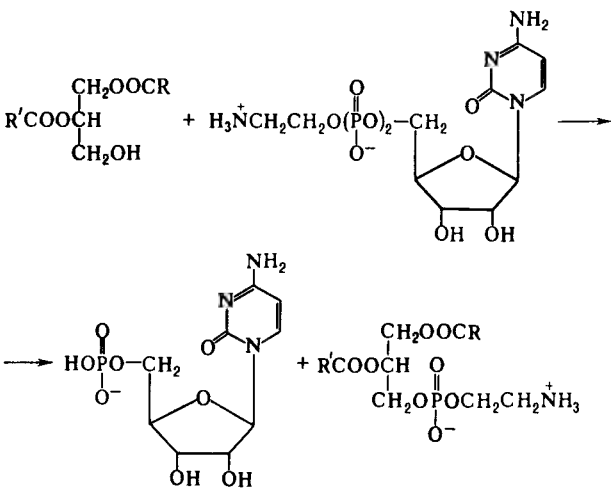
В водных средах Л образуют бислойные, гексагональные или мицеллярные структуры В бислоях (см *Липидный бислой*) насыщ углеводородные цепи Л, как правило, находятся в зигзагообразной конформации и расположены параллельно друг другу Ось *sn*-1-ацильной цепи совпадает с осью глицеринового остатка, тогда как *sn*-2-цепь на начальном CO—CH_2-участке отходит от глицеринового остатка под прямым углом и, резко изгибаясь у α-углеродного атома, становится далее параллельной *sn*-1-цепи Ненасыщ углеводородные цепи Л содержат одну или неск этиленовых связей, к-рые, как правило, имеют *цис*-конфигурацию При наличии двойных связей зигзагообразная конформация нарушается В молекулах цвиттерионных фосфолипидов (напр, фосфатидилхолина и фосфатидилэтаноламина) полярная группировка («головка») расположена перпендикулярно осям ацильных цепей, а в молекулах отрицательно заряженных фосфолипидов (напр, фосфатидилсерина) полярные головки направлены параллельно оси ацильных цепей У фосфосфинголипидов оси ацильных цепей и сфингозинового остатка также расположены параллельно друг другу В случае сфингомиелина амидная группа, соединяющая эти остатки, расположена перпендикулярно к ним, а жирно-кислотная цепь изгибается у α-углеродного атома, подобно *sn*-2-цепи фосфоглицеридов Иную пространственную структуру имеют гликосфинголипиды У цереброзидов параллельное расположение алифатич цепей обеспечивается в результате изгибов цепи сфингозина при первом и шестом атомах С, а кольцо остатка моносахарида ориентировано почти перпендикулярно к углеводородным цепям У гликосфинголипидов с олигосахаридной цепью последняя ориентирована преим по направлению осей углеводородных цепей

Получение Л. Прир Л выделяют из животных или микробных источников, комбинируя экстракцию орг р-рителями с хроматограф методами очистки При этом отдельные группы Л получают в виде смеси однотипных в-в, имеющих одинаковые полярные головки, но различающихся по длине и степени ненасыщенности алифатич цепей Широко распространены полусинтетич методы – переацилирование прир Л и превращ одних классов Л в другие В первом случае прир Л, напр фосфатидилхолины, подвергают деацилированию или ферментативному гидролизу с помощью фосфолипазы A_2, а затем полученный глицерофосфохолин $HOCH_2CH(OH)CH_2OP(O)(O^-)OCH_2CH_2\overset{+}{N}(CH_3)_3$ или лизофосфатидилхолин реацилируют индивидуальными жирными к-тами При использовании для реацилирования синтетич к-т, несущих флуоресцентные, спиновые, фотореактивные группировки или радиоактивные метки, получают *липидные зонды* Для превращ одних групп прир глицерофосфолипидов в другие используют реакцию трансфосфатидилирования с помощью фосфолипазы D Этим путем из фосфатидилхолина в присут воды, избытка этаноламина, серина или глицерина получают соотв фосфатидовую к-ту, фосфатидилэтаноламин, фосфатидилсерин или фосфатидилглицерин Фосфатидовая к-та, в свою очередь, м б этерифицирована холином, этаноламином или серином в присут разл конденсирующих агентов По др схеме осуществляется неполный синтез сфинголипидов Напр, для превращ доступных сфингомиелинов в гликосфинголипиды исходный сфингомиелин гидролизуют в церамид $CH_3(CH_2)_{12}CH{=}CHCH(OH)CH[NH(O)CR']CH_2OH$, к рый превращают в 3-О-бензоильное производное Последнее затем гликозилируют с помощью соответствующих бромзамещенных ацетилсахаров, после чего защитные бензоильную и ацетильные группы удаляют метанолизом в щелочной среде

Получение индивидуальных фосфолипидов и сфинголипидов обычно осуществляют полным хим синтезом Таким же путем получают также простагландины и др эйкозаноиды

Биосинтез глицеролипидов и сфинголипидов. Центр промежут продукты биосинтеза глицеролипидов 1,2-диглицериды и фосфатидовые к-ты Последние образуются гл обр двумя путями ацилированием *sn*-глицеро-3-фосфата с участием ацилкофермента А и ферментативным ацилированием дигидроксиацетонфосфата с послед восстановлением его коферментом никотинамидадениндинуклеотидом (НАДН) с образованием лизофосфатидовой к-ты, к-рая далее ацилируется до фосфатидовой к-ты Гидролиз последней под влиянием фосфатазы приводит к 1,2-диглицеридам, реагирующи-

ми с ацилкоферментом А с образованием триглицеридов или с АТФ с образованием фосфатидовой к-ты. Диглицериды вступают во взаимод. с цитидинтрифосфатом, цитидиндифосфохолином или цитидиндифосфоэтаноламином, образуя соотв. фосфатидовую к-ту, фосфатидилхолин или фосфатидилэтаноламин, напр.:



Фосфатидилэтаноламин, в свою очередь, может превращ. в фосфатидилхолин путем метилирования *S-аденозилметионином* или реагировать с серином, образуя в результате переэтерификации фосфатидилсерин. У бактерий осуществляется др. путь биосинтеза фосфатидилсерина и фосфатидилэтаноламина; фосфатидовая к-та, взаимодействуя с цитидинтрифосфатом, образует цитидиндифосфодиацилглицерин, к-рый реагирует с серином, образуя фосфатидилсерин. Его декарбоксилирование приводит к фосфатидилэтаноламину, а р-ция с глицерофосфатом – к фосфатидилглицерину. Последний вновь может взаимод. с цитидиндифосфодиацилглицерином, превращаясь в дифосфатидилглицерин. В биосинтезе сфинголипидов ключевое соед церамид, образующийся в результате N-ацилирования сфингозина ацилкоферментом А. Р-ция церамида с цитидиндифосфохолином приводнт к сфингомиелину, а его взаимод. с производными уридина (уридиндифосфоглюкозой или уридиндифосфогалактозой) - к цереброзидам. Возможен и др. путь биосинтеза цереброзидов, основанный на р-ции производных уридина со сфингозиновыми основаниями с образованием психозина (галактозид сфингозина) и его последующем N-ацилировании ацилкоферментами А. Из цереброзидов путем последоват присоединения остатков моносахаридов и сиаловой к-ты под влиянием соответствующих гликозилтрансфераз образуются гликосфинголипиды с более длинными сахарными цепями

Биологические функции Л. В полной мере биол. роль Л еще не выяснена Нейтральные Л. (жиры) представляют собой форму депонирования метаболич. энергии. Фосфолипиды, гликолипиды и стерины структурные компоненты *мембран биологических*. оказывают влияние на множество мембранных процессов, в т. ч. на транспорт ионов и метаболитов, активность мембраносвязанных ферментов, межклеточные взаимод. и рецепцию. Нек-рые гликолипиды рецепторы или корецепторы гормонов, токсинов, вирусов и др. Фосфатидилинозиты участвуют в передаче биол. сигналов. Эйкозаноиды – высокоактивные внутриклеточные регуляторы, межклеточные медиаторы и иммуномодуляторы, участвующие в развитии защитных р-ций и воспалит. процессов.

Лит Кейтс М, Техника липидологии, пер с англ, М, 1975, Крепс Е М, Липиды клеточных мембран, Л, 1981, Химия липидов, М, 1983 Препаративная биохимия липидов, под ред Л Д Бергельсона, М, 1981

Л Д Бергельсон

ЛИ́ПКИЕ ЛЕ́НТЫ, клеящие материалы в виде тонколистовой подложки (основы) с нанесенным на нее с одной или двух сторон клеевым слоем (липким клеем), длит время сохраняющим липкость. Подложкой служат полимерные пленки, металлич. фольга, синтетич., стеклянные и хл.-бум. ткани, бумага, пенополиуретаны, пенополиолефины, пенополиакрилаты, губчатая резина. Липкий клеевой слой готовят на основе полиизобутилена, СК, полиакрилатов, этилцеллюлозы и др. полимеров. Он может содержать синтетич. смолы, придающие клейкость, пластификаторы, наполнители, антиоксиданты и др. На нелипкую сторону Л. л. могут быть нанесены антиадгезионные покрытия (напр., кремнийорг., парафиновые).

Компоненты липкого слоя совмещают в смесителях без р-рителя («сухой» способ), что чаще всего используют при приготовлении липких клеев на основе СК, или в присут. орг. р-рителя («мокрый» способ). Для повышения прочности сцепления липкого слоя с основой последнюю подвергают тиснению, шероховке, УФ облучению, воздействию коронным разрядом или оксидированию. Для придания Л. л. мед. назначения (напр., лейкопластыри) воздухо- и влагопроницаемости основу перфорируют мех. или термич. способами. Сухие липкие клеи нагревают до т-ры размягчения и наносят на основу методом дублирования на каландрах, экструзией, напылением, валковым или трансферным методом, осаждением из псевдоожиженного слоя. Р-ры и эмульсии наносят преим. фильерным, валковым, ракельным методами и напылением; недостатки: необходимость сушки и улавливания р-рителей.

Выпускают Л. л. в виде рулонов, намотанных липким слоем внутрь на пластмассовые или картонные сердечники, кольца, катушки или шпули. При намотке двусторонней Л. л. или односторонней без антиадгезионного покрытия используют прокладки, напр. полиэтиленовые пленки, обработанные кремнийорг. соединениями, или бумагу.

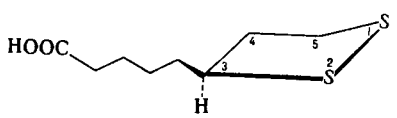
Прилипают Л. л. к разл. пов-стям при легком нажатии рукой. Для активирования липкого слоя м. б. применен р-ритель или вода. При использовании Л. л. с термореактивным липким слоем необходимо нагревание для достижения оптим. св-в соединения. Прочность при отслаивании Л. л. от твердых тел не менее 100 Н/м; они работоспособны при т-рах от −30 до 50 °С, а с липким слоем из кремнийорг. эластомера от −50 до 230 °С.

Применяют Л. л. для создания покрытий, стойких к абразивному и эрозионному износу, для временного крепления деталей при сборке и обработке, для электроизоляции проводов, защиты мест, не подлежащих окраске или обработке, герметизации стыков и щелей, маркировки узлов и машин, приклеивания этикеток, закрепления бумажных и картонных упаковок (такие Л. л. известны под назв. «скоч»), окантовки с целью упрочнения чертежей и др. техн. бумаг, для антикоррозионной защиты подземных трубопроводов, в медицине липкие пластыри, перевязочные ср-ва, бандажи и др.; Л. л. с основой из алюминиевой фольги используют как отражатели светового излучения, двусторонние Л. л. с основой из пенопласта – для выравнивания поверхностей, по к-рым производят склеивание.

Лит Сборник технических условий на клеящие материалы, под ред Д А Кардашова, Л, 1975, с 291 335, Кардашов Д А Петрова А П, Полимерные клеи, М, 1983, с 145 51, «Design Engineering», Aerospace supplement, 1983, june, p 147, «Elektro-Anzeiger», 1985, № 11, S 36 38, 41 42

Г В Комаров

ЛИПО́ЕВАЯ КИСЛОТА́ [3-(4-карбоксибутил)-1,2-дитиолан, тиоктовая к-та], мол. м. 206,192; кофермент, участвующий в каталитич. р-циях переноса атомов Н и ацильных групп; незаменимый фактор роста (витамин) для молочно-

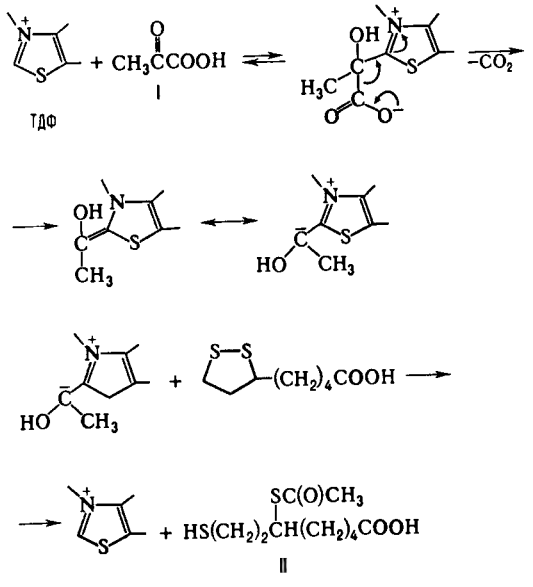


кислых бактерий, к-рые его не синтезируют. С ферментами связан пептидной связью, образованной его карбоксильной

группой и ε-аминогруппой остатка лизина в молекуле апофермента.

В природе присутствует в тканях животных, растений и в микроорганизмах в виде физиологически активного правовращающего изомера – лимонно-желтое кристаллич. в-во; т. пл. 46–47 °С, $[\alpha]_D^{25}$ + 96,7° (концентрация 1,88 г в 100 мл бензола); не раств. в воде, раств. в этаноле, хорошо раств. в хлороформе, эфире, циклогексане; $\lambda_{макс}$ 335 нм. Под действием р-ров щелочей полимеризуется, образуя линейные полимеры, в к-рых остатки Л. к. связаны дисульфидными мостиками. Под влиянием восстановителей (напр., $NaBH_4$) легко превращ. в 6,8-дитиооктановую (6,8-дигидролипоевую) к-ту $HS(CH_2)_2CH(SH)(CH_2)_4COOH$.

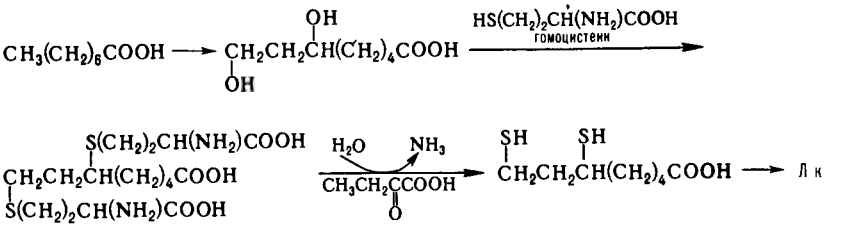
Л. к. наряду с тиамиидифосфатом (ТДФ, коферментная форма *тиамина*) – один из необходимых коферментов пируватдегидрогеназного фермеитного комплекса, осуществляющего в живых клетках окислит. декарбоксилирование α-оксокислот, напр. пировиноградной и α-оксоглутаровой. Эти превращ. по-разному протекают у микроорганизмов и у животных. Так, в клетках дрожжей при этом образуется ацетальдегид и уксусная к-та; в клетках животных пировиноградная к-та (образуется в организме в результате гидролитич. расщепления глюкозы) превращ. в ацетилкофермент А [$KoASC(O)CH_3$]. Предполагают, что в последнем случае механизм р-ции включает взаимод. пировиноградной к-ты (ф-ла I) с тиазольным циклом ТДФ (вся молекула кофермента не показана) и перенос т. наз. ацетальдегидного эквивалента с пировиноградной к-ты восстановленную форму Л. к.:



В результате образуется ацетилдигидролипоевая к-та (II), ацетильная группа к-рой переносится затем на кофермент А (KoASH) с образованием $KoASC(O)CH_3$ и дигидролипоевой к-ты. Последняя под действием НАД-зависимого фермента окисляется до Л. к. $KoASC(O)CH_3$ – важный метаболит в цикле трикарбоновых к-т.

В организме Л. к. ускоряет окисление глюкозы, ее фосфорилирование, гликолиз и увеличивает накопление гликогена в печени. Л. к. обладает также детоксифицирующим действием при отравлениях фосфорорг. соед., тяжелыми металлами и их солями, цианидами, этанолом и др.

Биосинтез Л. к у животных и человека осуществляется гл. обр. в кишечной флоре по схеме:



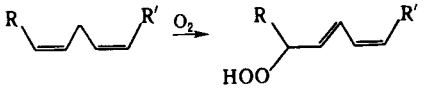
D,L-Л.к. (т. пл. 59–60 °С) синтезируют конденсацией хлорангидрида моноэфира адипиновой к-ты с этиленом, восстановлением образующегося эфира 6-оксо-8-хлороктановой к-ты до 6-гидрокси-8-хлороктаиоата, хлорированием его до 6,8-дихлороктаноата и тионированием последнего с помощью Na_2S_2.

D,L-Л. к. и ее амид применяют как лек. ср-во при коронарном атеросклерозе, заболеваниях печени и диабетич. полиневрите. Потребность человека 1–2 мг/сут, что обычно обеспечивается синтезом Л. к. в организме.

Лит. Хайлова Л С, Юркевич А М, Северин С Е, в кн Коферменты, под ред. В А. Яковлева, М., 1973, с. 256–90, Bullock M W. [a.o], «J Amer. Chem. Soc.», 1952, v. 74, p. 3455.

А М Юркевич

ЛИПОКСИГЕНА́ЗЫ (полиненасыщ. жирных к-т : кислород оксидоредуктазы), ферменты класса оксидоредуктаз, катализирующие окисление полиненасыщ. жирных к-т (ПНЖК), молекулы к-рых содержат 1,4-*цис, цис*-пентадиеновый фрагмент, с одновременным перемещением двойной связи:



С меньшей скоростью окисляют сложные эфиры ПНЖК, в т. ч. глицериды и эфиры стеринов, полиненасыщ. спирты и алкилгалогениды. Способны также катализировать окисление ПНЖК, содержащих более двух двойных связей, с образованием дигидропероксидов с тремя сопряженными двойными связями в молекуле.

Л. обнаружены в вегетативных частях, плодах (соя, пшеница, горох, томаты и др.) и клубнях (картофель) растений, а также в клетках крови (лейкоциты, тромбоциты, ретикулоциты) и тканях животных (легкие, почки, селезенка, сердце и др.). Локализованы преим. в водной фазе цитоплазмы (цитозоле) клеток; предполагают, что нек-рые Л. могут существовать в мембраиосвязанной форме.

Молекула Л. (мол. м. 60 тыс. – 100 тыс.) у животных и нек-рых растений состоит из одной полипептидной цепи. Содержит в активном центре ион негемового Fe^{3+} (восстановленная форма Л. – неактивна); исключение – нек-рые грибы, в к-рых обнаружены гемсодержащие Л. У растений оптим. каталитич. активность фермента при pH 6–7 илн 9–10 (в зависимости от источника и изофермента) у животных – при pH 7,4–7,8; p*I* обычно 5–6. Изучена аминокислотная последовательность Л. соевых бобов и, частично, ретикулоцитов.

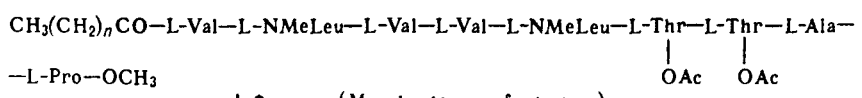
Активаторы Л. – гидропероксиды ПНЖК (в малых концентрациях), при гомолизе к-рых в активном центре Fe^{2+} окисляется до Fe^{3+}. В анаэробных условиях Л. проявляют «пероксидазную» активность, восстанавливая гидропероксиды ПНЖК в присут. субстрата до гидроксипроизводных. Ингибиторы Л. – хелаты металлов, нек-рые антиоксиданты, флавоноиды, ацетиленовые аналоги субстратов и гидроксипроизводные ПНЖК. Накопление продуктов ферментативной р-ции (гидропероксидов ПНЖК) вызывает необратимую инактивацию Л. вследствие окисления серосодержащих аминокислот, входящих в состав активного центра фермента.

Биол. роль Л. окончательно не установлена. Предполагают, что Л. могут участвовать в деструкции биомембран, напр. при трансформации ретикулоцитов в эритроциты. В лейкоцитах и др. типах клеток Л. участвуют в биосинтезе *лейкотриенов* и липоксинов (сопряженных тетраенов).

Лит Ланкин В З , «Укр биохім журнал» 1984 т 56, № 3 с 317 31 Ланкин В З [и др] «Биохимия» 1985 т 50 в 11 с 1894 1900 Vliegenthart J , Veldink G , в кн Free radicals in biology v 5, N Y L , 1982, p 29 64, Hansson G , Malmsten C Rådmark O в кн Prostaglandins and related substances, Amst N Y Oxf 1983 p 127 69 *В З Ланкин*

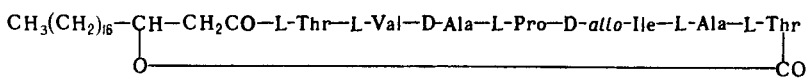
ЛИПОПЕПТИ́ДЫ (пептидолипиды), содержат в молекуле пептидную цепь, с к-рой ковалентно связан остаток жириой к-ты

Молекулы известных Л содержат от 4 до 16 аминокислотных остатков, пептидные цепи линейны, напр соед ф-лы I (букв обозначения см в ст. *Аминокислоты*, NMe - N-метил, L-HyGln - L-*трео*-β-гидроксиглутамин, в скобках приведен микроорганизм, продуцирующий Л), циклические (II–V) или смешанного строения Аминокислотные остатки имеют L- или D-конфигурацию, иногда в молекуле Л находятся оба антипода одной аминокислоты (II–IV) и редкие аминокислоты (напр , L-HyGln) Липофильный фрагмент молекул Л – связанные с атомом N ацилы жирных к-т, к-рые, как правило, отличаются от остатков жирных к-т, входящих в состав мембранных липидов того же микроорганизма; часто ацил жирной к-ты в Л. содержит при атоме С-3 группы OH или NH_2, к-рые участвуют в образовании депсипептидного или пептидного макроцикла (II–IV) Известны Л с «дополнительными» жирно-кислотными остатками, связанные с пептидной цепью сложноэфирной связью

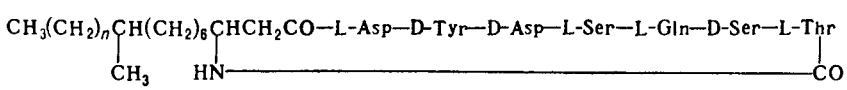


I Фортуитин (Mycobacterium fortuitum)

$n = 18$ или 20

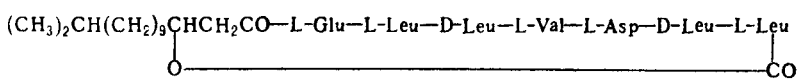


II Пептидолипин NA (Nocardia asteroides)

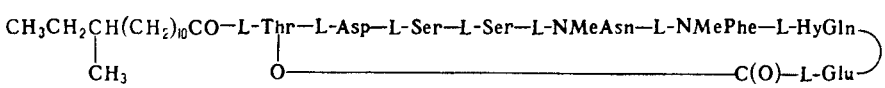


III Бацилломицин (Bacillus subtilis)

$n = 0$ или 1



IV Сурфактин (Bacillus subtilis)



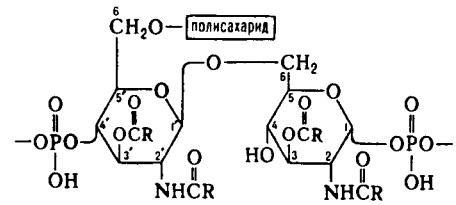
V Липопептин А (Streptomyces violaceochromogenes)

Л – кристаллич или аморфные в-ва, плохо раств в воде и малополярных орг р-рителях, хорошо – в смесях хлороформа или диэтилового эфира с метанолом или этанолом Нек-рые Л образуют в водных средах мицеллы Обнаружены гл обр в грамположит бактериях и актиномицетах, найдены также у нек-рых видов низших грибов Мн микроорганизмы не удерживают Л в клетках и выделяют их в окружающую среду Для большинства Л характерна строгая структурная специфичность по отношению к организму-продуценту

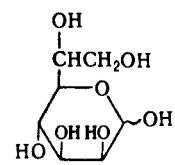
Мн Л (напр , II, III, V) обладают противомикробной активностью, сурфактин (IV) – ПАВ и ингибитор свертывания крови Биол роль Л не выяснена *С Г Батраков*

ЛИПОПОЛИСАХАРИ́ДЫ, смешанные биополимеры, включающие полисахаридную часть и ковалентно связанный с ней липидный остаток

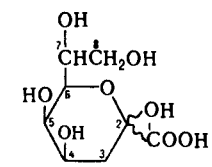
Л характерны для микроорганизмов Наиб подробно изучены Л грамотрицат бактерий и, прежде всего, энтеробактерий (содержатся в кишечнике) В молекулах Л гладких штаммов (S-форм) выделяют три различные по структуре участка липид А, центр олигосахаридный участок (кор) и О-специфический полисахарид В шероховатых мутантах (R-формах) полисахаридная цепь отсутствует, а кор м б короче, чем в S-формах



I



II



III

Липид А – наиб консервативная часть Л и имеет сходную структуру у большинства изученных микроорганизмов Его основу составляет обычно дисахарид, построенный из двух β-1 → 6-связанных остатков D-глюкозамина, фосфорилированных в положения 1 и 4′ (ф-ла I) Обе аминогруппы и часть гидроксильных групп ацилированы высшими жирными к-тами (до C_{26}), обычно насыщенными и неразветвленными, а также их 3-гидрокси- и 3-ацилокси-производными (реже др производными к-т) Определенный качеств состав жирных к-т характерен для целых родов и даже семейств бактерий и служит одним из таксономич критериев Изменения состава липида А от вида к виду чаще всего связаны с природой и содержанием т наз необязательных заместителей (нек-рые моносахариды, остаток 2-аминоэтилфосфорной к-ты), связанных с фосфатными группами Иногда липидом А м б остаток ацилированного моно-, ди- или трисахарида, не содержащий фосфатных групп

Образующие кор остатки моносахаридов группируются в две области внутреннюю, состоящую из 2–6 остатков высших сахаров (L-*г лицеро*-D-*манно*-гептозы–II и 3-дезокси-D-*манно*-октулозоновой к-ты – III), и внешнюю – удаленную от липида А часть молекулы, в к-рую входят остатки гексоз К остаткам моносахаридов внутр области присоединяются фосфатные, пирофосфатные и 2-аминоэтилфосфатные группы Внеш область кора содержит обычно остатки D-глюкозы, др сахаров (напр , D-галактозы и D-глюкозамина

у энтеробактерий), иногда аминокислот. Кор присоединяется кетозидной связью к одной из неацилированных гидроксильных групп липида А. Эта связь легче гидролизуется к-тами по сравнению с альдозидными связями, находящимися в др. частях молекулы, что позволяет легко разделить углеводный и липидный компоненты Л. хим. путем.

С гексозной областью кора связан О-специфический полисахарид. Как правило, он представляет собой регулярный гомо- или гетерополимер, часто разветвленный, построенный из повторяющихся олигосахаридных (от двух до шести остатков моносахаридов) или моносахаридных звеньев. Длина цепи варьирует от одного повторяющегося звена в SR-формах бактерий до 30 и более звеньев в S-формах. Состав полисахаридов чрезвычайно разнообразен. Среди их компонентов насчитываются остатки более 50 разл. моносахаридов (пентоз, гексоз, гексозаминов, дезоксисахаров, уроновых и альдулозоновых к-т, их аминопроизводных, частично метилированных сахаров), а также большое число неуглеводных заместителей (остатков фосфорной к-ты, полиолов, аминов, низших жирных к-т, их гидрокси-, оксо- и аминопроизводных). Структура полисахаридов широко варьирует не только от вида к виду, но и внутри одного вида микроорганизмов. Иногда эти изменения не очень значительны (напр., присоединение к осн. цепи дополнит. остатка моносахарида, О-ацетилирование, замена N-ацильного заместителя на др., изменеиие конфигурации одного из асимметрич. центров), в др. случаях полностью меняется состав и структура полисахарида.

Л. могут быть выделены из клеток экстракцией, напр. р-ром фенола в воде. В водных р-рах молекулы Л. проявляют сильную тенденцию к ассоциации. Образуемые ими агрегаты с мол. массой св. 1 млн. м. б. разрушены путем добавления ПАВ (напр., додецилсульфата Na). Препараты Л. неоднородны, что связано с одновременным присутствием молекул, содержащих и не содержащих полисахаридную цепь, а также в связи с разл. длиной этой цепи. Др. причина неоднородности – присутствие иеодинаковых кол-в фосфатных и 2-аминоэтилфосфатных групп в коре, О-ацетильных групп и боковых моносахаридных фрагментов в О-специфическом полисахариде, О-ацильных остатков и необязательных заместителей в липиде А.

Л., близкие по строению с Л. грамотрицат. бактерий, продуцируются синезелеными водорослями, в то же время у нек-рых др. микроорганизмов молекулы Л. организованы по-иному. В основе их липидной части находится глицерин или глицерофосфат, к к-рому присоединены высшие жирные к-ты или изопреноидные цепи и полисахаридная часть. У Л. микобактерий (грамположит. палочки, способные к образованию нитчатых форм) липидный остаток отсутствует, а полисахаридная цепь частично ацилирована жирными к-тами (до C_8) и янтарной к-той.

Биосинтез Л. грамотрицат. бактерий протекает на цитоплазматич. мембране с послед. транспортом макромолекул к месту локализации на внеш. мембране. После образования на начальных стадиях биосинтеза углеводной основы липида А и ацилирования аминогрупп 3-гидроксиалкановыми к-тами происходит перенос остатков 3-дезокси-D-*манно*-октулозоновой к-ты, а затем негидроксилированных жирных к-т. Далее следует сборка кора путем наращивания цепи на один моносахаридный остаток при участии соответствующих нуклеотидсахаров (в качестве доноров) и специфич. гликозилтрансфераз. Таким же способом на полипренилфосфатном акцепторе строится повторяющееся звено О-специфического полисахарида, к-рое затем подвергается ферментативной полимеризации, образующаяся полимерная цепь при участии фермента транслоказы переносится затем на кор. Альтернативный путь биосинтеза полисахаридной цепи заключается в ее последоват. наращивании на один моносахаридный остаток. Возможны также постполимеризац модификации полисахарида, такие, как глюкозилирование или О-ацетилирование.

Л. играют важную роль в жизнедеятельности бактерий. Они участвуют в транспорте через мембрану разл. соед., являются эндотоксинами, антигенами (т. наз. О-антигенами), а также рецепторами бактериофагов. Липид А, находящийся в тесной ассоциации с протеинами, способствует сохранению целостности и стабильности внеш. мембраны, он же ответствен за токсич. св-ва Л. Полисахаридная цепь ориентирована в сторону окружающей среды, ее тонкая структура определяет узнавание бактерий и специфичность иммуиного ответа у высших животных и человека.

Лит Книрель Ю А, в кн Прогресс химии углеводов, М, 1985, с 54 76, Wilkinson S G, в кн Surface carbohydrates of the prokaryotic cell, ed by I Sutherland, L N Y S F, 1977, p 97-175, Lüderitz O [a o], «Curr Top Membrane Trans», 1982, v 17, p 79–151, Kenne L, Lindberg B, в кн The polysaccharides, v 2, ed by G O Aspinall, N Y – L, 1983, p 287-363, Chemistry of endotoxin, ed by F T Rietschel, Amst, 1984 *Ю А Книрель*

ЛИПОПРОТЕЙНЫ (липопротеиды), комплексы, состоящие из белков (аполипопротеинов, сокращенно – апо-Л.) и липидов, связь между к-рыми осуществляется посредством гидрофобных и электростатич. взаимодействий. Л. подразделяют на свободные, или р-римые в воде (Л. плазмы крови, молока, желтка яиц и др.), и нерастворимые, т. наз. структурные (Л. мембран клетки, миелиновой оболочки нервных волокон, хлоропластов растений). Нековалентная связь в Л. между белками и липидами имеет важное биол. значение Она обусловливает возможность своб. обмена липидов и модуляцию св-в Л. в организме.

Среди своб. Л. (они занимают ключевое положение в транспорте и метаболизме липидов) наиб. изучены Л. плазмы крови, к-рые классифицируют по их плотиости. Чем выше содержание в них липидов, тем иже плотность Л. (табл. 1). Различают Л. очень иизкой плотности (ЛОНП), низкой плотности (ЛНП), высокой плотности (ЛВП) и хиломикроны. Каждая группа Л. очень неоднородна по размерам частиц (самые крупные – хиломикроны) и содержанию в ней апо-Л. Все группы Л. плазмы содержат полярные и неполярные липиды в разных соотношениях.

Табл. 1 **СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСНОВНЫХ ГРУПП ЛИПОПРОТЕИНОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА**

Показатель	Хиломикроны	ЛОНП	ЛНП	ЛВП
Плотность, г/мл	0,95	0,95 – 1,006	1,006 – 1,063	1,063 1 21
Мол м	$4\ 10^8$	$(5\ 10)\ 10^6$	$(2,7-4,8)\ 10^6$	$(1\ 8\ 4,2)\ 10^5$
Диаметр, им	75	25-75	20 22,5	4 14
Состав (% по массе)				
белок	2	10	21	50
триацилглицерины	90	55	11	3
холестерин	2	7	8	4
эфиры холестерина	3	10	37	16
фосфолипиды	3	18	22	27

Во всех Л. плазмы имеется ядро, состоящее из эфиров холестериина и триацилглицеринов, к-рое покрыто мономолекулярным слоем холестерина, фосфолипидов и гидрофильной частью молекул апо-Л. Предполагают, что домены апо-Л. имеют две грани, одна из к-рых гидрофобная, а другая – гидрофильная. Первая грань контактирует с жирно-кислотными цепями фосфолипидов, вторая – ассоциирована с полярной группой фосфолипидов на пов-сти раздела липид – вода. Хиломикроны и ЛОНП образуются соотв. в кишечнике и печени, ЛВП – в кишечнике, печени, а также в крови из др. Л.

Идентифицированы нек-рые апо-Л. (см. табл. 2), каждый из к-рых обладает определенными св-вами, связанными с превращением Л. в организме. Хиломикроны и ЛОНП, попадая в кровоток, захватывают апо-Л. С-II из ЛВП и активируют мембраносвязанную липопротеинлипазу, катализирующую расщепление в них триацилглицеринов. Во время катаболизма ацилглицеринов апо-Л. С-II возвращается к ЛВП, а хиломикроны и ЛОНП превращаются в ЛНП – осн. источник клеточного холестерина. ЛНП посту-

пают во все клетки организма, взаимодействуя со спец. рецептором мембраны, активность к-рого понижается с увеличением концентрации внутриклеточного холестерина. ЛВП, наоборот, способны выводить холестерин из клеток. Предполагают, что высокое содержание в плазме ЛНП при низком содержании ЛВП – важный фактор возникновения атеросклероза (заболевания, обусловленного образованием обильных отложений холестерина и его эфиров на внутр. пов-сти кровеносных сосудов). Апо-Л. A-I – основной белок ЛВП. Он активирует сывороточный фермент лецитин: холестерол ацилтрансферазу (ЛХАТ), к-рый катализирует одновременно расщепление фосфолипидов и ацилнрование холестерина, переводя его в биологически неактивную форму.

Табл. 2. ОСНОВНЫЕ АПОЛИПОПРОТЕИНЫ

Апо-Л.	Мол м	Местонахождение	Ф-ция
A-I	28 331	ЛВП	Активатор ЛХАТ
A-II	17 380	ЛВП	Ингибитор ЛХАТ
B	270 000	ЛНП, ЛОНП, хиломикроны	Связывание липопротеинов с клеточным рецептором
C-I	6 625	ЛОНП, хиломикроны	Активатор ЛХАТ
C-II	9 110	ЛОНП, хиломикроны	Активатор липопротеинлипазы
C-III	8 764	ЛОНП, хиломикроны	Ингибитор липопротеинлипазы
D	32 500	ЛВП, ЛОНП	Неизвестна
E	34 000	ЛВП, ЛОНП, хиломикроны	Связывание с рецептором на гепатоцитах

Выделяют Л. плазмы крови обычно методом флотации, используя водные р-ры бромидов Na или K разл. плотности.

К структурным Л. относятся комплексы липидзависимых ферментов (напр., *аденилатциклаза*), рецепторные комплексы (напр., рецептор ацетилхолина), к-рые входят в состав *мембран биологических*. Их строение и биол. св-ва очень разнообразны.

Лит.: Климов А. Н., в сб.: Биохимия липидов и их роль в обмене веществ, М., 1981, с. 45–75; Structural and functional aspects of lipoproteins in living systems, ed. by E. Tria, A. M. Scanu, L. N. Y., 1969. *Н. В. Проказова.*

ЛИПОСО́МЫ (от греч. lipos – жир и sôma – тело) (липидные везикулы), искусственно получаемые частицы, к-рые образованы одним или неск. концентрическими замкнутыми *липидными бислоями*; внутр. водный объем Л. изолирован от внеш. среды.

В зависимости от размера частиц и числа образующих их липидных слоев различают след. Л.: 1) малые монослоистые, образованные одиночным липидным бислоем (диаметр 20–50 нм); 2) крупные монослоистые, образованные также одиночным бислоем (диаметр 50–200 нм и выше); 3) многослойные (мультиламеллярные), насчитывающие до неск. десятков и даже сотен липидных бислоев (диаметр до 5000–10 000 нм).

Для приготовления Л. обычно используют фосфолипиды. Многослойные Л. легко образуются при встряхивании водной дисперсии набухшего липида. При этом получается взвесь Л. с широким распределением частиц по размерам. Сравнительно гомог. дисперсию Л. можно получить, пропуская их через поликарбонатные фильтры с заданным размером пор. Расстояние между соседними липидными бислоями составляет 2–3 нм, но может возрастать до 20 нм и более в случае заряженных бислоев. На 1 моль липида многослойные Л. содержат 1–4 л воды. Они обладают св-вами идеального осмометра, меняя свой объем в ответ на изменение концентрации в-в в окружающей водной среде.

Малые монослоистые Л. получают из многослойных при обработке их ультразвуком, при впрыскивании спиртового р-ра липидов в водную среду, продавливанием под большим давлением водно-липидных дисперсий через небольшое отверстие, а также удалением детергента, солюбилизирующего липид, диализом или гель-фильтрацией. Такие Л. содержат 0,2–1,5 л воды на 1 моль липида. Малые монослоистые Л. не обладают осмотич. активностью и не коагулируют в течение длит. времени.

Большие монослоистые Л. имеют значит. внутр. объем воды (8–14 л на 1 моль липида) и обладают осмотич. активностью. Обычно их получают удалением солюбилизирующего детергента в условиях контролируемого диализа или впрыскиванием р-ра липида в легколетучем р-рителе (диэтиловый эфир, петролейный эфир, пентан) в подогретую до 60 °C воду. Крупные однослойные Л. могут быть также получены из малых липосом путем их слияния под действием Ca^{2+} или в условиях термотропного фазового перехода.

Получены также Л., образованные липидами (или подобными молекулами), к-рые способны полимеризоваться (содержат обычно связи C=C или C≡C). Полимеризация может осуществляться как в гидрофобной, так и в гидрофильной области бислоя и приводить к т. наз. полимерным Л. Последние отличаются от обычных Л. большей стабильностью.

Л. широко используют в качестве модельных систем при изучении принципов мол. организации и механизмов функционирования биол. мембран. Они пригодны для изучения пассивного транспорта ионов и малых молекул через липидный бислой. Изменяя состав липидов в Л., можно направленно менять св-ва мембран. Включением мембранных белков в липидный бислой получают т. наз. протеолипосомы, к-рые используют для моделирования разнообразных ферментативных, транспортных и рецепторных ф-ций клеточных мембран. Л. используют также в иммунологич. исследованиях, вводя в них разл. антигены или ковалентно присоединяя к Л. антитела. Они представляют собой удобную модель для изучения действия на мембраны мн. лек. ср-в и др. биологически активных в-в. Во внутр. водный объем Л. (в т. ч. полимерных) можно включать лекарства, пептиды, белки и нуклеиновые к-ты, что создает возможность практич. применения Л. в качестве ср-ва доставки разных в-в в определенные органы и ткани.

Лит.: Липосомы в биологических системах, под ред. Г. Грегориадиса и А. Аллисона, пер. с англ., М., 1983; Liposome technology, v. 1–3, ed. by G. Gregoriadis, Boca Raton (Fla), 1984; Бадер Х. [и др.], «Успехи химии», 1987, т. 56, в 12, с. 2028–75. *Л. И. Барсуков.*

ЛИПОТРОПИ́Н (липотропный гормон), полипептидный гормон гипофиза ряда млекопитающих и птиц. Обнаружен также в разл. отделах головного и спинного мозга, плаценте, щитовидной железе и легких. Различают β- и γ-Л. Молекула первого построена из одной полипептидной цепи, состоящей у большинства видов из 91 аминокислотного остатка. Исключение – β-Л. человека (89 остатков), быка (93 остатка) и мыши (71 остаток). Для β-Л. разл. видов млекопитающих характерна крайне высокая консервативность аминокислотных остатков на участке 37–91 и значит. межвидовая вариабельность в N-концевой части молекулы. Молекула β-Л. содержит последовательность аминокислотных остатков молекулы γ-Л. (участок 1–58), β-*меланоцитстимулирующего гормона* (участок 41–58), β-эндорфина (участок 61–91) и метеонин-энкефалина (участок 61–65) – об эндорфинах и энкефалинах см. *Опиоидные пептиды*.

β-Л. – стабильный пептид, конформация к-рого не меняется в сильно кислой и щелочной средах, а также при нагр. до 50 °C. В молекуле имеются β-изгибы и спирализованные участки. Длина последних значительно увеличивается в полярных р-рителях.

Во всех тканях β-Л. образуется из общего для мн. гормонов гипофиза предшественника – проопиомеланокортина, в молекуле к-рого Л. расположен на С-конце сразу после адренокортикотропина. В передней доле гипофиза β-Л. частично расщепляется с образованием β-эндорфина и γ-Л.; в промежут. доле гипофиза γ-Л. далее расщепляется до β-меланоцитстимулирующего гормона.

β-Л. обладает высокой липотропной активностью (стимулирует распад триацилглицеринов в жировом депо), снижает уровень Ca в крови, активирует метаболизм глюкозы и синтез жирных к-т, способствует биосинтезу альдостерона в надпочечниках, стимулирует сохранение хорошей памяти.

Концентрация Л. в крови людей увеличивается при болезнях, связанных с повыш. продукцией адренокортикотропина, при почечной недостаточности и ряде психич. заболеваний.

Лит.: Панков Ю. А., в кн.: Биохимия гормонов и гормональной регуляции, М., 1976, с. 44-93.

Ю. М. Кеда.

ЛИТИЙ (от греч. lithos – камень; лат. Lithium) Li, хим. элемент I гр. периодич. системы, относится к *щелочным металлам*, ат. н. 3, ат. м. 6,941. Состоит из двух стабильных изотопов ^6Li (7,52%) и ^7Li (92,48%), для к-рых поперечное сечение захвата тепловых нейтронов составляет соотв. $9{,}45 \cdot 10^{-26}$ м^2 и $3{,}3 \cdot 10^{-30}$ м^2 (для прир. смеси изотопов $6{,}7 - 7{,}1 \cdot 10^{-27}$ м^2). Конфигурация внеш. электронной оболочки $2s^1$; степень окисления +1; энергия ионизации $Li^0 \rightarrow Li^+$ 5,39178 эВ; сродство к электрону 0,591 эВ; электроотрицательность по Полингу 0,95; ат. радиус 0,157 нм, ионный радиус Li^+ (в скобках приведены координац. числа) 0,073 нм (4), 0,090 нм (6), 0,106 нм (8).

Содержание Л. в земной коре $6{,}5 \cdot 10^{-3}$% по массе. Осн. минералы: сподумен $LiAl[Si_2O_6]$, лепидолит $KLi_{1,5}Al_{1,5}[Si_3AlO_{10}](F,OH)_2$ и петалит $(Li,Na)[Si_4AlO_{10}]$. Перспективные источники сырья для произ-ва Л. – межзернистая рапа соленосных отложений (41% мировых экзогенных запасов) и подземные воды (до 10 мг/л). Общие запасы Li_2O в недрах и водах зарубежных стран, кроме вод Мирового океана, составляют ок. 24 млн. т. Наиб. крупные разведанные месторождения пром. руд находятся в СССР, США, Канаде, Чили, Зимбабве, Бразилии и Намибии.

Свойства. Л. – серебристо-белый металл. Выше –193 °С существует модификация с кубич. объемноцентрир. решеткой, $a = 0{,}350$ нм, $z = 2$, пространств. группа $Im3m$, плотн. 0,533 г/см^3; ниже –193 °С она переходит в гексагон. плотноупакованную форму, $a = 0{,}308$ нм, $c = 0{,}482$ нм, $z = 2$, пространств. группа $P6_3/mmc$. Т. пл. 180,54 °С, т. кип. 1340 °С; C_p^0 24,86 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 3,0 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 159,3 кДж/моль (298,15 К); S^0_{298} 29,12 Дж/(моль·К); теплопроводность 246,0 Вт/(м·К) при 0 °С и 172,2 Вт/(м·К) при 427 °С; ρ 8,12 мкОм·см при 0 °С и 25,55 мкОм·см при 227 °С; парамагнетик, магнитная восприимчивость $+1{,}42 \cdot 10^{-5}$; γ 0,3983 Н/м при 181 °С и 0,3778 Н/м при 327 °С; η 5,307 × $\times 10^{-4}$ Па·с при 227 °С и $3{,}584 \cdot 10^{-4}$ Па·с при 427 °С; температурный коэф. линейного расширения $5{,}6 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$, объемного расширения $9{,}2 \cdot 10^{-8}$ К$^{-1}$ (273–451 К).

Л. – мягкий и пластичный металл, может обрабатываться прессованием и прокаткой; твердость по Бринеллю 7850 Па, модуль упругости 4,9 ГПа, $\sigma_{раст}$ 1,16 МПа.

Мн. хим. р-ции Л. протекают менее энергично, чем у др. щелочных металлов. С совершенно сухим воздухом он практически не реагирует при комнатной т-ре и окисляется в нем только при нагревании. Во влажном воздухе образует преим. Li_3N, при влажности воздуха более 80% – LiOH и Li_2CO_3. С сухим O_2 при комнатной т-ре не реагирует, при нагр. горит голубым пламенем с образованием Li_2O; для чистого Л. т. всп. 640 °С. С водой реагирует, давая LiOH и выделяя H_2 без плавления и вспышки; расплав Л. при контакте с водой взрывает. Л. непосредственно соединяется с F_2, Cl_2 и Br_2, а при нагр. и с I_2. С разб. к-тами взаимод. бурно, давая соли и выделяя H_2. В жидком NH_3 раств., образуя синий р-р с металлич. проводимостью. В этом р-ре Л. медленно реагирует с NH_3 (катализатором служит влага) с выделением H_2 и образованием $LiNH_2$. С H_2 при 500 °С дает *лития гидрид* LiH, при небольшом нагревании в токе сухого N_2 – нитрид Li_3N, с расплавленной S – сульфид Li_2S, при нагр. в токе C_2H_2 или C_2H_4 – карбид Li_2C_2. Л. легко сплавляется почти со всеми металлами и хорошо раств. в ртути. С Mg, Zn и Al образует твердые р-ры, с Ag, Hg, Mg, Zn, Tl, Al, Pb, Bi и др. – интерметаллиды (напр., LiAg, LiHg, $LiMg_2$, Li_2Zn_3). Важнейшим соед. Л. посвящены отдельные статьи (см., напр., *Литийорганические соединения, Лития гидроксид, Лития карбонат, Лития оксид, Лития фторид*). Ниже приводятся сведения о др. важных соед. Л.

Амид $LiNH_2$ – бесцв. кристаллы, с тетрагон. решеткой; т. пл. 430 °С; плотн. 1,178 г/см^3 (17,5 °С); с водой образует LiOH и NH_3, с к-тами – соли Л. и аммония; во влажном воздухе медленно гидролизуется, при нагр. до 450 °С переходит в Li_2NH с выделением NH_3. Применяется как катализатор.

Нитрид Li_3N – зеленовато-черные кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 0{,}366$ нм, $c = 0{,}388$ нм, $z = 1$, пространств. группа $P/6mmm$); т. пл. 813 °С; плотн. 1,38 г/см^3; C_p^0 75,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ –164,0 кДж/моль; S^0_{298}62,6 Дж/(моль·К); энергично взаимод. с водой с образованием LiOH и NH_3; при нагр. в среде H_2 переходит в LiH с выделением NH_3.

Сульфид Li_2S – зеленовато-желтые кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}571$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 1370 °С; плотн. 1,63 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ –447,3 кДж/моль; S^0_{298}62,8 Дж/(моль·К); O_2, H_2O_2, $KClO_3$, PbO_2 и др. окисляют Li_2S при 300 °С до Li_2SO_4; с H_2 не взаимод. даже при высокой т-ре; водой легко гидролизуется.

Получение. Минералы Л. в зависимости от состава разлагают H_2SO_4 (кислотный способ) или спеканием с CaO и $CaCO_3$ (щелочной способ), K_2SO_4 (солевой способ), $CaCO_3$ и $CaCl_2$ (щелочно-солевой способ). По первому методу получают р-р Li_2SO_4, к-рый освобождают от примесей обработкой $Ca(OH)_2$ и Na_2CO_3. При выщелачивании спека водой при щелочном методе в р-р переходит LiOH, при солевом – Li_2SO_4, при щелочно-солевом – LiCl. Все эти методы, кроме щелочного, предусматривают получение готового продукта в виде Li_2CO_3, используемого непосредственно и служащего источником для синтеза др. соединений Л. Металлич. Л. получают электролизом расплавл. смеси LiCl и KCl (или $BaCl_2$) с послед. очисткой от примесей вакуумной дистилляцией, ректификацией или зонной плавкой. Его также получают вакуум-термич. восстановлением $LiAlO_2$ алюминием при 13–66 Па и 1150–1200 °С, Li_2O – кремнием или алюминием в присут. CaO при 950–1000 °С и 0,1 Па, сподумена – ферросилицием в присут. $CaCO_3$ при 1050–1150 °С и 1,3–4,0 Па.

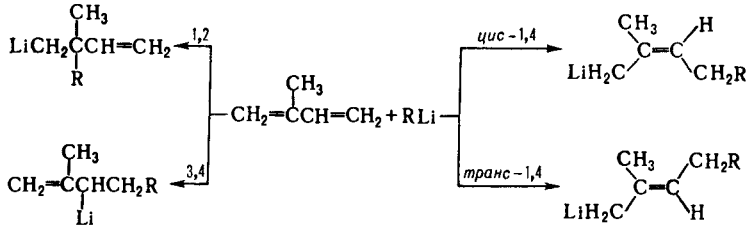
Определение. Качественно Л. обнаруживают по карминово-красному окрашиванию пламени горелки летучими соед. Л. и по ииаб. четко выраженным спектральным линиям Л.: 670,78 и 610,36 нм. Количественно Л. определяют пламенно-фотометрич. (при содержании Л. в пробе 0,1–10%), спектрографич. и гравиметрич. методами. В последнем случае Л. отделяют от др. щелочных металлов в виде LiCl экстракцией безводным ацетоном, после отделения LiCl переводят в Li_2SO_4, к-рый прокаливают и взвешивают. Л. определяют также фотометрически с помощью хиназолиназо (при содержании Л. в пробе $4 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-2}$%), флуориметрически – с помощью 5,7-дибром-8-гидроксихинолина (предел обнаружения 0,1 мкг/мл Л.).

Применение. Л. используют: в произ-ве анодов для хим. источников тока на основе неводных и твердых электролитов; как компонент сплавов с Mg и Al, антифрикц. сплавов (баббитов), сплавов с Si для изготовления холодных катодов в электровакуумных приборах; для раскисления, дегазации, модифицирования и рафинирования Cu, медных, цинковых и никелевых сплавов с целью улучшения их структуры и повышения электрич. проводимости; как катализатор полимеризации (напр., изопрена), ацетилирования и др. Жидкий Л. – теплоноситель в ядерных реакторах. Изотоп ^6Li используют для получения трития.

Мелкие крошки Л. вызывают хим. ожоги влажной кожи и глаз. Загоревшийся Л. засыпают NaCl или содой. Хранят Л. в герметически закрытых жестяных коробках под слоем пастообразной массы из парафина и минер. масла или в тонкостенных алюминиевых или медных оболочках; допускается хранение под слоем газолина или петролейного эфира. Отходы утилизируют обработкой этанолом с послед. разложением образовавшегося этилата водой.

Л. открыл А. Арфведсон в 1817, металлич. Л. получил впервые Г. Дэви в 1818.

Лит Плющев В Е., Степин Б Д, Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия, М, 1970, Теплофизические свойства щелочных металлов, под ред В А Кириллина, М, 1970, Полуэктов Н С, Мешкова С Б, Полуэктова Е Н, Аналитическая химия лития, М, 1975, Hart W A, Beumel O F, Whaley T P, The chemistry of lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and francium, Oxf, 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry, v 13) *Б Д Степин*



ЛИТИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Li—C. Низшие AlkLi, где Alk = CH_3, C_2H_5, *трет*-C_4H_9, - бесцв. кристаллы, Alk = C_7–C_{12} – вязкие жидкости, высшие – низкоплавкие парафинообразные в-ва; хорошо раств. в углеводородах (кроме CH_3Li) и эфирах. Л. с. RLi, где R = Ar, алкинил, – бесцв. или желтоватые твердые неплавкие в-ва; не раств. в углеводородах, раств. в эфирах. Л. с., где R = $(CH_2)_nAr$, – желтые, оранжевые или красные твердые в-ва, по р-римости аналогичны ArLi. В твердой и газовой фазе и в р-ре молекулы RLi ассоциированы, степень ассоциации 4, реже 2, 6. В среде сильно сольватирующих р-рителей, образующих хелаты, ассоциация RLi (кроме CH_3Li) подавляется, и Л. с. существуют в таких р-рах в виде мономеров или димеров. Природа связи C—Li в растворенных Л. с. зависит от природы R и р-рителя и может меняться от полярной ковалентной многоцентровой до ионной, в системе могут присутствовать контактные ионные пары R^-Li^+, сольватно-разделенные ионные пары $R^-|S|Li^+$ (*S* - р-ритель) и ионы R^-, Li^+.

По хим. св-вам Л. с. близки к реактивам Гриньяра. Разлагаются при нагр. по типу β- или (реже) α-элиминированию, напр.: CH_3Li при 250 °C разлагается на CH_4 и CH_2Li_2, выше 250 °C – на C_2Li_2, LiH и Li; C_4H_9Li в кипящем октане дает $CH_3CH_2CH{=}CH_2$, C_4H_{10} и LiH. Л. с. окисляются O_2 воздуха. Выделенные в чистом виде CH_3Li и C_2H_5Li мгновенно сгорают со вспышкой; с увеличением числа атомов C в R способность к самовоспламенению убывает, C_4H_9Li уже не загорается на воздухе. Соед. ArLi тлеют на воздухе, *м*- и *п*-HalArLi взрывоопасны. Осторожное окисление эфирных р-ров Л. с. O_2 приводит после гидролиза к орг. гидропероксидам.

Вода, влажные р-рители, влага воздуха, минер. к-ты, спирты, тиоспирты разлагают р-ры Л. с. Индивидуальные Л. с. реагируют с H_2O крайне энергично. Р-цию C_2H_5Li + + H_2O → LiOH + C_2H_6 используют для определения малых кол-в воды в углеводородах. Разложение Л. с. действием D_2O - удобный метод введения D в орг. молекулы. С галогенами Л. с. в р-ре образуют RHal и LiHal, при восстановлении H_2 при повыш. давлении – RH и LiH, с простыми эфирами (в случае AlkLi) – олефины, AlkH и алкоголяты Li. С ТГФ Л. с. дают после гидролиза $R(CH_2)_4OH$. С CO при низких т-рах RLi образуют кетоны R_2CO, при комнатной т-ре сложную смесь соед., с CO_2 после гидролиза – RCOOH. С формальдегидом RLi дают (после гидролиза продукта р-ции) первичные спирты, с др. альдегидами – вторичные, с кетонами и сложными эфирами – третичные спирты:

$$CH_2O + RLi \rightarrow RCH_2OH$$
$$R'COX + RLi \rightarrow RR'XCOH$$
$$X = H, R'', OR'''$$

По сравнению с реактивами Гриньяра Л. с. имеют преимущество при синтезе стерически затрудненных спиртов. С нитрилами R'CN и иминами $R'_2C{=}NR''$ Л. с. образуют (после гидролиза продукта р-ции) соотв. кетоны RCOR' и амины, напр.:

$$RLi + R'_2C{=}NR'' \rightarrow R'_2CRNHR''$$

Л. с. присоединяются по связям C=C. Р-ция легко протекает для сопряженных кратных связей, при этом возможно 1,2-, 3,4- и 1,4-присоединение (см. схему) *Бутиллитий* присоединяется к изопрену стереоспецифично по 1,4-типу. В случае изолированных кратных связей требуются спец. условия (хелатирующие добавки, давление). Взаимод. Л. с. с сопряженными диенами и стиролом, вызывающее полимеризацию, нашло применение в пром-сти.

Получают и используют Л. с. в виде р-ров в углеводородах, реже – в диэтиловом эфире. Индивидуальные Л. с. получают упариванием их р-ров в вакууме или р-цией Li с R_2Hg. Ниже описаны осн. способы получения Л. с.

1. Взаимод. алкилбромидов или алкилхлоридов с Li в орг. р-рителе. Для получения CH_3Li и C_6H_5Li м. б. использованы соотв. CH_3I и C_6H_5I. Р-ция протекает по механизму одноэлектронного переноса с промежут. образованием анион-радикала $RHal^{\bullet}$, распад к-рого на пов-сти Li дает RLi. В результате побочных р-ций могут образовываться R—R, RH и олефины.

2. Металлирование углеводородов Л. с., обычно действием CH_3Li, C_4H_9Li, смеси C_4H_9Li с *трет*-C_4H_9OK, иногда $LiNR'_2$: RH + R'Li ⇄ RLi + R'H. Равновесие р-ции смещено в сторону образования Л. с. более кислого углеводорода. Р-ции способствует увеличение основности среды, напр. бензол плохо металлируется в обычных условиях, но легко при добавлении хелатирующего амина $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$.

3. Обменная р-ция: RHal + R'Li ⇄ RLi + R'Hal. Обычно R' = Alk, R = Ar, алкенил. В результате р-ции образуется Л. с., орг. часть к-рого наиб. эффективно делокализует отрицат. заряд. Скорость р-ции увеличивается в ряду F < < Cl < Br ≈ I и с ростом основности среды.

4. Р-ция переметаллированиия $R_nM + nLi \rightarrow nRLi + M$ или $R_nM + nR'Li \rightarrow nRLi + R'_nM$, где M менее электроположит. элемент (Hg, Si, Sn, Pb, Sb, Cd, Bi, Zn). Метод используют для синтеза бензильных, аллильных, винильных, функционально-замещенных Л. с.

5. Присоединение металлич. Li к сопряженным диенам первоначально приводит к Л. с., напр., типа $LiCH_2{-}CR{=}{=}CH{-}CH_2Li$, к-рые являются инициаторами аниониой полимеризации диенов.

6. Взаимод. ArH с металлич. Li, обычно в диэтиловом эфире, приводит к сильно окрашенным Л. с. типа парамагнитных $[ArH]^{\bullet}Li^+$ (м. б. выделены в присут. краун-эфиров) и диамагиитных $[ArH]^{2-}2Li^+$. Соед. этого типа менее характерны для Л. с., чем для натрийорг. соединений.

Применяют Л. с. в орг. синтезе как алкилирующие и металлирующие агенты, в пром-сти – в качестве инициаторов стереоспецифич. полимеризации диенов и сополимеризации непредельных соединений.

Лит Талалаева Т В, Кочешков К А, в кн Методы элементоорганической химии Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, кн 1 2, М, 1971, Общая органическая химия, пер с англ, т 7, М, 1984, с 7-30, Comprehensive organometallic chemistry, ed by Cr Wilkinson, v 1, N Y, 1982, p 43 120 *А С Перегудов*

ЛИ́ТИЯ АЛЮМОГИДРИ́Д (тетрагидридоалюминат лития, аланат лития) $Li[AlH_4]$, бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (a = 0,4845 нм, b = 0,7826 нм, c = 0,7917 нм, β = 96,3°, пространств. группа $P2_1/c$); плотн. 0,917 г/см^3; при высоких давлениях образует тетрагональную (плотн. 1,02 г/см^3) и ромбич. (плотн. 1,20 г/см^3) модификации; $\Delta H^0_{обр}$ −107,1 кДж/моль; S^0_{298} 78,7 Дж/(моль К) Раств. в диэтиловом эфире (25 г в 100 г при 25 °C), в тетрагидрофуране (15 г в 100 г при 25 °C). С водой, спиртами, к-тами и др. соед с подвижным атомом H реагирует с выделением H_2, при этом возможно воспламенение Быстро взаимод. с влажным воздухом, особенно при 50–60 °C, при 150–170 °C в сухом воздухе окисляется, при 175–230 °C в инертной атмосфере разла-

гается с образованием LiH, Al и H_2 Медленно разлагается на свету

Л а получают взаимод LiH с $AlCl_3$ в диэтиловом эфире с послед кристаллизацией, предпочтительно из смеси диэтилового эфира с бензолом (или толуолом) Используют его в орг синтезе как селективный восстановитель (не затрагивает связей C=C) альдегидов, кетонов, сложных эфиров, галогензамещенных углеводородов, нитрилов, нитросоединений и др , для получения гидридов P, As, Si, Sn, Sb и др , триалкиламиналанов AlH_3 NR_3 (вязкие летучие жидкости с высокими $\Delta H_{сгор}$), сложных гидридов $Li[Al(BH_4)_{4-x}H_x]$ (обладают сильными восстановит св-вами), орг производных Л а , напр $Li[AlH(mpem\text{-}C_4H_9)_3]$ Его применяют также как осушитель р рителей, реагеит для количеств определения подвижного атома H в орг соед (напр , спиртах, аминах), $Li[AlH(mpem\text{-}C_4H_9)_3]$ – компонент гомог катализаторов гидрирования олефинов и диенов

Л а в виде пыли раздражает слизистые оболочки

К Н Семененко

ЛИ́ТИЯ ГИДРИ́Д LiH, бесцв кристаллы с кубич гранецентрированной решеткой типа NaCl ($a = 0{,}4083$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$), т пл 692 °C (в инертной атмосфере), заметно возгоняется ок 727 °C, плотн 0,78 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ −90,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 21,8 кДж/моль При электролизе в расплаве проводит электрич ток с выделением на аноде H_2 При действии излучения в видимой или УФ области, а также рентгеновского, окрашивается в интенсивно голубой цвет вследствие образования «коллоидного» р-ра металлич Li в Л г Слабо раств в диэтиловом эфире Относительно устойчив в сухом воздухе, парами воды быстро гидролизуется, при 330–430 °C энергично взаимод с O_2 и N_2, образуя соотв Li_2O и Li_3N Выделяя H_2, реагирует с водой (1 кг LiH выделяет 2,82 м^3 H_2), к-тами и спиртами, при этом возможио воспламенение Расплавленный Л г восстанавливает оксиды металлов и неметаллов, в т ч SiO_2, реагирует с C, P, S, Si, давая соответствующие гидриды, с жидким и газообразным NH_3 образует $LiNH_2$ С галогенидами B, Al, Si, Zn в присут орг р-рителей дает соответствующие гидриды, с BF_3–$Li[BH_4]$

В пром-сти Л г, а также дейтерид LiD получают взаимод расплавл Li с H_2 (или D_2) при 630–730 °C в сосуде из железа, не содержащего углерода

Л г применяют как источник H_2 для наполиения аэростатов и спасательного снаряжения (надувных лодок, поясов и др), как восстановитель в орг синтезе, для получения бороводородов, $Li[AlH_4]$ и $Li[Al(BH_4)_4]$, коицентрирования трития и др

Л г в виде пыли раздражает слизистые оболочки

К Н Семененко

ЛИТИЯ ГИДРОКСИД LiOH, бесцв кристаллы с тетрагон решеткой ($a = 0\,3549$ нм, $c = 0{,}4334$ нм, $z = 2$, пространств группа $P4/nmm$), т пл 473 °C, при более высокой т-ре испаряется и частично диссоциирует на Li_2O и H_2O, в парах при 820 870 °C содержится 90% $(LiOH)_2$, плотн 1,44 г/см^3, C^0_p 49,58 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 20,9 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −484,90 кДж/моль, S^0_{298} 42,76 Дж/(моль К) Образует моногидрат – бесцв кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0\,737$ нм, $b = 0\,826$ нм $c = 0{,}319$ нм, $\beta = 110°$, $z = 4$, пространств группа $C2/m$), плотн 1,51 г/см^3, C^0_p 79,5 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ −788,3 кДж/моль, S^0_{298} 71,4 Дж/(моль К), обезвоживание наблюдается уже при 40 °C (давление пара 20,66 гПа) полностью теряет воду при 108,9 °C

Р-римость LiOH в воде меньше, чем гидроксидов др щелочных металлов, и составляет (г в 100 г H_2O) 10,90 при 0 °C, 12 48 при 25 °C, 13,02 при 50 °C 17 55 при 100 °C Т пл эвтектич системы LiOH – H_2O (10 5% по массе LiOH) −18 2 °C, ΔH^0 растворения для бесконечно разб р-ра −23 58 кДж/моль Плохо раств в этаноле

Л г – сильное основание (щелочь) С NaOH и KOH образует твердые р-ры и двойные гидроксиды (напр , LiOH × × NaOH), с RbOH – соед 3LiOH RbOH, с H_2O_2 – пероксиды Li_2O_2 H_2O_2 nH_2O ($n = 2$ или 3), Li_2O_2 $2H_2O_2$ Расплавы LiOH и его водные р-ры разрушают стекло, фарфор, взаимод со мн силикатами, подвергают коррозии в присут кислорода Fe, Pt, моиель-металл К действию Л г устойчивы Ni, Ag и Au.

Получают Л г взаимод Li, Li_2O и LiH с H_2O в атмосфере Ar или H_2, обменной р-цией в водных р-рах Li_2SO_4 с KOH, $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$ в инертной атмосфере, в пром-сти – электролизом LiCl с движущимся ртутным катодом или методом каустификации нагретой до кипения водной суспензии Li_2CO_3 гидроксидом Ca $Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2LiOH + CaCO_3$

Л г – добавка к электролиту щелочных аккумуляторов, реагент для получения соед Li, в частности олеатов, стеаратов и пальмитатов, поглотитель CO_2 в противогазах, подводных лодках, самолетах и космич кораблях

Лит Иткина Л С Гидроксиды лития рубидия и цезия М 1973 См также лит при ст *Литаи*

Б Д Степин

ЛИ́ТИЯ КАРБОНА́Т Li_2CO_3, бесцв кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}839$ нм, $b = 0{,}500$ нм, $c = 0{,}621$ нм, $\beta = 114{,}5°$, $z = 4$, пространств группа $C2/c$), т пл 732 °C, выше этой т-ры диссоциирует на Li_2O и CO_2, плотн 2,111 г/см^3, C^0_p 98,32 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 37,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1214,1 кДж/моль, S^0_{298} 90,12 Дж/(моль К) Р-римость в воде (г в 100 г) 1,50 при 0 °C, 1,26 при 25 °C, 0,99 при 50 °C, 0,83 при 75 °C, в присут солей щелочных металлов и аммония (кроме карбонатов) р-римость повышается В водных р-рах гидролизуется В орг р-рителях почти не растворяется

При пропускании CO_2 через водную суспензию Л к образуется гидрокарбонат $LiHCO_3$, хорошо р-римый в воде При иагр р-ра $LiHCO_3$ осаждается Л к , в индивидуальиом виде гидрокарбонат не получен При нагр смеси Л к с Mg, C, Si, Al или Fe образуется Li, к-рый затем окисляется выделяющимся при этом CO_2 до Li_2O (углерод дает с литием Li_2C_2) С к-тами образует соли, с карбонатами металлов (Na, K, Rb, Cs) – $LiMCO_3$, с Al_2O_3 – алюминаты, с SiO_2 – полисиликаты Системы Li_2CO_3–LiOH H_2O, Li_2CO_3–Li_2SO_4–H_2O, Li_2CO_3–$CaCO_3$–H_2O в интервале 0,0–75,0 °C являются эвтоническими, в системе Li_2CO_3–Na_2CO_3–H_2O образуются твердые р-ры

Получают Л к в пром-сти – действием K_2CO_3 или Na_2CO_3 на р ры LiCl, $LiNO_3$ или Li_2SO_4 при 90 °C в лаборатории – пропусканием CO_2 в р-ры LiOH Применяют его в произ-ве ситаллов, керамики, электроизоляц фарфора, защитных покрытий камер сгорания и сопел ракетных двигателей, эмалей, глазурей, кислотоупорных покрытий и грунтовки для алюминия, листовой стали и чугуна, стекла с повыш прочностью и сопротивляемостью к атм коррозии, высокой проницаемостью для УФ облучения Л к используют также как добавку в электролит алюминиевых электролизеров (увеличивает их производительность), компонент пиротехн составов, топливных элемеитов, как реагент для синтеза соед Li, флюс для пайки Al и Mg

Б Д Степин

ЛИТИЯ НИОБАТ (метаниобат лития) $LiNbO_3$, бесцв кристаллы с ромбоэдрич решеткой ($a = 0{,}547$ нм, $\alpha = 53{,}72°$, пространств группа $R3c$), т пл 1260 °C, плотн 4,628 г/см^3, C^0_p 92 Дж/(моль К), температурный коэф линейного расширения в направлении оси c 2 10^{-6} K^{-1}, перпендикулярно ей 1 67 10^{-5} K^{-1}, твердость по шкале Мооса 5 Сегнетоэлектрик точка Кюри ~1210 °C, спонтанная поляризация 50 80 мкКл/см^2, ε в направлении оси c 29, перпендикулярно ей 44 Кристаллы оптически прозрачны в области длин волн 0 4 5,0 мкм, показатель преломления обыкновенного луча 2,29, необыкновенного 2 20 (для длины волны 0 63 мкм) Практически не раств в воде Не взаимод с к-тами, раств во фтористоводородной к-те, реагирует с NH_4HF_2

Получают $LiNbO_3$ взаимод Li_2CO_3 с Nb_2O_5 при 1050–1100 °C Монокристаллы выращивают по методу Чохральского и используют в качестве преобразователей энергии и звукопроводов (линии задержки, полосовые фильтры), элементов модуляторов, дефлекторов и др в электрооптике,

модуляторов лазерного излучения, пироэлектрич. приемников лучистой энергии и др.

Лит Кузьминов Ю С, Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития, М, 1987 *В М Гармаш, А А Жашков*

ЛИТИЯ НИТРАТ $LiNO_3$, бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой ($a = 1{,}392$ нм, $c = 1{,}522$ нм, пространств. группа $P\bar{3}c$); т. пл. 253 °С; плотн. 2,37 г/см^3; C_p^0 89 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −482,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 25 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 170 кДж/моль; S^0_{298} 104,0 Дж/(моль·К). Разлагается выше 600 °С. Раств. в воде (72,8 при 20 °С и 194 г в 100 г при 75 °С), этаноле, жидком NH_3, ацетоне.

Тригидрат Л. н.–бесцв. гигроскопичные кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 0{,}8803$ нм, $b = 1{,}272$ нм, $c = 0{,}600$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Cmcm$); т. пл. 30 °С; плотн. 1,57 г/см^3; C_p^0 202,1 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 36,4 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1372,06 кДж/моль; S^0_{298} 209 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара H_2O над твердым тригидратом Л. н.: $\lg p$ (мм рт. ст.) = 10,2922 − 2856/T (289–300 К). Гигроскопичен.

Получают Л. н. взаимод. оксида, гидроксида или карбоната Li с разб. HNO_3. Применяют как компонент пиротехн. и теплоаккумулирующих составов. *П М Чукуров*

ЛИТИЯ ОКСИД Li_2O, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}4628$ нм, $z = 4$, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 1453 °С, выше 1000 °С возгоняется, в присут. паров воды возгонка ускоряется, в газообразном состоянии выше 1500 °С частично диссоциирует на Li и O_2; плотн. 2,013 г/см^3; C_p^0 54,10 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 35,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 425 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{обр}$ −597,88 кДж/моль; S^0_{298} 37,61 Дж/(моль·К); диамагнитен. С H_2, O_2, С, CO не взаимод. даже при нагревании. При высоких т-рах реагирует с большинством металлов, кроме Au, Pt и Ni; в частности, или действии Mg, Al или Mn выше 1000 °С восстанавливается до Li. С оксидами ряда металлов дает оксометаллаты, двойные и тройные оксиды. Напр., в системе Li_2O–Al_2O_3 образуются $Li_2O \cdot Al_2O_3$ и $Li_2O \cdot 5Al_2O_3$.

Л о. единственный среди оксидов щелочных металлов, образующийся в качестве осн. продукта при нагр. металла выше 200 °С на воздухе (присутствуют только следы Li_2O_2). Его получают также прокаливанием $LiNO_3$ при 600 °С в присут. Cu, $LiNO_2$ – при 190 °С, Li_2CO_3 – при 700 °С в токе высушенного H_2.

Л. о – добавка к смесям реагентов при твердофазном синтезе двойных и тройных оксидов для понижения т-ры процесса; компонент спец. стекол (в частности, с небольшим температурным коэф. линейного расширения и рентгенопрозрачных), глазурей и эмалей, повышающий их хим. и термич стойкость, прочность и снижающий вязкость расплавов *Б Д Степин*

ЛИТИЯ ПЕРХЛОРАТ $LiClO_4$, бесцв. гигроскопичные кристаллы; т. пл. 247,5 °С; плотн. 2,432 г/см^3; C_p^0 104,4 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 20,04 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −381,16 кДж/моль; S^0_{298} 119,4 Дж/(моль·К). Р-римость (г в 100 г) при 25 С: в воде 59,95, в метаноле 182,3, в этаноле 151,8, в ацетоне 136,5.

Л. п. образует конгруэнтно плавящиеся моногидрат (т. пл. 149 °С) и тригидрат (т пл. 95,1 °С). Для эвтектики $LiClO_4$ × × H_2O – $LiClO_4$ т пл. 146 °С; выше этой т-ры из водных р-ров кристаллизуется безводная соль. Давление пара воды при 25 °С над моногидратом 0,8 Па, над тригидратом 66 Па. Л. п. образует устойчивые кристаллич. сольваты с двумя молекулами NH_3 или N_2H_4, тремя NH_2OH, четырьмя CH_3CN и т. д.

Жидкий Л. п. устойчив до ~ 350 °С. Его расплав хорошо растворяет перхлораты Na, K, Ca, NH_4, $N_2H_5^+$, NO_2^+, а также $LiNO_3$ и др. соли. Разлагается Л. п. экзотермически в интервале 350–450 °С с образованием LiCl и O_2. Добавки Li_2O, Li_2O_2, Co_3O_4 и др. оксидов существенно снижают т-ру разложения. По кол-ву чистого кислорода (60,15%), способного выделяться при термич разложении, Л. п. превосходит все известные твердые хим. соединения.

Гидраты $LiClO_4$ м. б. получены: электролитич. окислением LiCl или $LiClO_3$; обменной р-цией $NaClO_4$ с LiCl в воде; взаимод. NH_4ClO_4 с Li_2CO_3 или LiOH в расплаве Л. п. Безводный продукт получают нагреванием гидратов при 170–220 °С. Л. п. может быть использован в качестве компонента твердого ракетного топлива, ВВ и твердых источников кислорода.

Конц. р-ры $LiClO_4$ в орг. р-рителях, его сольваты с N_2H_4, NH_2OH и смеси с в-вами, способными окисляться, взрывоопасны. *В Я Росоловский*

ЛИТИЯ СУЛЬФАТ Li_2SO_4, бесцв. кристаллы; в обычных условиях устойчива модификация с моноклинной решеткой ($a = 0{,}844$ нм, $b = 0{,}495$ нм, $c = 0{,}824$ нм, $\beta = 107{,}9°$, $z = 4$, пространств. группа $P2_1/c$); при 575 °С она переходит в кубич. форму ($a = 0{,}707$ нм, $z = 4$, пространств. группа $I\bar{4}3m$; плотн. 2,07 г/см^3); ΔH^0 перехода 23,9 кДж/моль. Т. пл. 858 °С, выше 1300 °С разлагается на Li_2O, SO_2 и O_2; плотн. 2,22 г/см^3; C_p^0 117,57, для жидкого 205 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 9,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1436,0 кДж/моль; S^0_{298} 113,97 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 35,3 (0 °С); 34,3 (20 °С); 32,1 (50 °С); 29,2 (100 °С). Т. пл. эвтектики Li_2SO_4–H_2O (27,2% по массе Л. с.) −22,2 °С; т. кип. насыщ. р-ра (23,6% по массе Л. с.) 102,5 °С; ΔH^0 растворения для бесконечно разб. р-ра −30,51 кДж/моль. Моногидрат выделяется из р-ра в интервале от −22,2 до 233 °С; для него C_p^0 151,1 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ −1736,4 кДж/моль; S^0_{298} 146,4 Дж/(моль·К); обезвоживается только выше 500 °С; плохо раств. в этаноле, ацетоне, метил- и этилацетате.

Л. с. взаимод. с разб. H_2SO_4 (52–86% по массе), образуя гидросульфат $LiHSO_4$–бесцв. кристаллы с т. пл. 104 °С. При нагр. гидросульфат превращ. в $Li_2S_2O_7$ (т. пл. 205 °С), к-рый при 340 °С разлагается на Li_2SO_4 и SO_3. В водном р-ре $LiHSO_4$ и $Li_2S_2O_7$ разлагаются на Li_2SO_4 и H_2SO_4. С конц. H_2SO_4 Л. с. образует $Li_2SO_4 \cdot xH_2SO_4$ ($x = 2$ и 7). При нагр. в токе H_2, NH_3 или с углеродом восстанавливается до Li_2S.

Моногидрат Л. с. получают взаимод. р-ров LiOH или Li_2CO_3 с H_2SO_4 с послед. упариванием, безводную соль – нагреванием моногидрата выше 500 °С. Л. с.–компонент нек-рых люминофоров и лек. ср-в, пьезоэлектрик. Его применяют также в произ-ве головок детекторов для ультразвуковой дефектоскопии. *Б Д Степин*

ЛИТИЯ ТАНТАЛАТ (метатанталат лития) $LiTaO_3$, бесцв. кристаллы с ромбоэдрич. решеткой ($a = 0{,}547$ нм, $\alpha = 56{,}2°$, пространств. группа $R3c$); т. пл. 1650 °С; плотн. 7,3 г/см^3; C_p^0 100,5 Дж/(моль·К); температурный коэф. линейного расширения в направлении оси c $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ К$^{-1}$, перпендикулярно оси c $2{,}1 \cdot 10^{-5}$ К$^{-1}$; твердость по шкале Мооса 5; сегнетоэлектрик; точка Кюри ~660 °С; спонтанная поляризация 50–80 мкКл/см^2; ε в направлении оси c 43, перпендикулярно оси c 41. Кристаллы оптически прозрачны в области длин волн 0,4 5,0 мкм; показатель преломления обыкновенного луча 2,175, необыкновенного 2,180 (для длины волны 0,63 мкм). Практически не раств. в воде. Не взаимод. с к-тами, раств. во фтористоводородной к-те; реагирует с NH_4HF_2.

Получают $LiTaO_3$ взаимод. Li_2CO_3 с Ta_2O_5 при 1150–1200 °С; монокристаллы выращивают из расплава по методу Чохральского. Монокристаллы используют в качестве преобразователей энергии и звукопроводов (линии задержки, полосовые фильтры и др.) в акустооптике, элементов модуляторов, дефлекторов и др. в электрооптике, модуляторов лазерного излучения, пироэлектрич. приемников лучистой энергии и др.

Лит Кузьминов Ю С, Ниобат и танталат лития Материалы для нелинейной оптики, М, 1975 *В М Гармаш, А А Жашков*

ЛИТИЯ ФТОРИД LiF, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой ($a = 0{,}4027$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$); т. пл. 849 °С, т. кип. 1700 °С, плотн. 2,60 г/см^3, C_p^0 41,80 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 27,08 кДж/моль (1122 К), $\Delta H^0_{возг}$ 275,0 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{исп}$ 147 кДж/моль (1970 К), $\Delta H^0_{обр}$ −618,3 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −586,2 кДж/моль; S^0_{298} 35,66 Дж/(моль·К). Р-римость в воде 1,33 г/л (25 °С), в безводном HF 10,3 г в 100 г. Хорошо раств. в конц. фтористоводородной к-те, H_2SO_4 и HNO_3. При концентрации HF в водном р-ре выше 25,7% образует гидрофторид $LiHF_2$ Хуже, чем в воде, раств. в

водных р-рах NH_3 и NH_4F, не раств в этаноле и большинстве др орг р-рителей Получают взаимод LiOH или солей Li с HF, NH_4F, NH_4HF_2 или их водными р-рами Л ф -материал термолюминесцентных дозиметров рентгеновского и γ-излучения, оптич материал, компонент электролитов (при получении Al и F_2), эмалей, глазурей, керамики, флинака, люминофоров и лазерных материалов, промежут продукт при получении фторометаллатов, напр $Li[BeF_4]$ (см *Бериллия фторид*)

Токсичен, ПДК 1 мг/м^3 *Э Г Раков*

ЛИТИЯ ХЛОРИД LiCl, бесцв кристаллы с кубич решеткой ($a = 0{,}51398$ нм, $z = 4$, пространств группа $Fm3m$), т пл 610 °С, т кип 1382 °С, плотн 2,07 г/см^3, C_p^0 47,99 Дж/(моль К), для жидкого 63,2 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 19,75 кДж/моль, $\Delta H^0_{возг}$ 215,0 кДж/моль (0 К), $\Delta H^0_{обр}$ −408,54 кДж/моль, S^0_{298} 59,27 Дж/(моль К), давление пара 53,20 гПа (1318 К) Р-римость (г в 100 г) в воде – 69,18 (0 °С), 84,67 (25 °С), 96,31 (50 °С), 109,12 (100 °С), в жидком аммиаке – 0,54 (−33,9 °С), в метаноле – 44,6 (25 °С), в этаноле – 25,5 (25 °С), в пропаноле – 18,5 (25 °С), в бутаноле – 13,0 (25 °С) Хорошо раств в ацетоне, хлороформе, пиридине, сложных эфирах Т кип насыщ водного р-ра (60,2% по массе LiCl) 168 °С, ΔH^0 растворения для бесконечно разб водного р-ра −37,00 кДж/моль Л х – сильный высаливающий и дегидратирующий агент, в отличие от KCl и NaCl не м б осажден из водного р-ра при пропускании HCl или добавлении конц соляной к-ты Образует кристаллогидраты

$$LiCl\ 5H_2O \overset{-63\,^\circ C}{\rightleftarrows} LiCl\ 3H_2O \overset{-20{,}5\,^\circ C}{\rightleftarrows}$$

$$\rightleftarrows LiCl\ 2H_2O \overset{19{,}5\,^\circ C}{\rightleftarrows} LiCl\ H_2O \overset{93{,}5\,^\circ C}{\rightleftarrows} LiCl$$

Известны сольваты с тремя молекулами метанола и четырьмя этанола Образует в водном р-ре NH_3 ионы $[Li(NH_3)_4]^+$, при действии газообразного NH_3 на сухой Л х – LiCl $x NH_3$, где $x = 1$–4 Л х легко адсорбирует газообразные амины Взаимод с хлоридами мн металлов с образованием комплексов, напр $Li_2[PtCl_6]$ $6H_2O$, $Li_2[SbCl_5]$ $5H_2O$ При нагр с хлоридами др щелочных металлов образует инконгруэнтно плавящиеся LiCl NaCl (т пл 575 °С), LiCl 2NaCl (610 °С) и их твердые р-ры с NaCl, эвтектику KCl – LiCl (42 мол % LiCl) при 350 °С, инконгруэнтно плавящиеся LiCl RbCl (324 °С), LiCl CsCl (352 °С) и LiCl 2CsCl (382 °С)

Получают Л х обменной р-цией между Li_2SO_4 и $BaCl_2$ в водном р-ре, хлорированием Li_2O и Li_2CO_3 при нагр в присут углерода, взаимод LiOH или Li_2CO_3 с соляной к-той Л х -сырье для получения металлич Li и соед Li, компонент поглотителей влаги, CO_2 и паров орг в-в в кондиционерах для пром помещений, компонент легких сплавов, флюсов для плавки металлов, пайки изделий из Mg и Al Его используют также в произ-ве флотореагентов, как катализатор в орг синтезе, ср-во против обледенения самолетов, твердый электролит в хим источниках тока для имплантированных кардиостимуляторов *Б Д Степин*

ЛИТОЛ, пластичная многоцелевая смазка, получаемая загущением нефтяных масел (вязкость 30 50 мм^2/с при 50 °С) 12-гидроксистеаратом Li (12% по массе) Содержит антиокислит присадку, водостоек механически стабилен, т каплепад >180 °С, работоспособен при т-рах от −40 до 130 °С Применяют в узлах трения всех видов подшипниках качения и скольжения, шарнирах и др Осн области потребления – автомобильный транспорт, с -х , индустриальные и судовые механизмы Использование Л вместо солидолов, консталинов и т п позволяет в неск раз увеличить срок смены смазочного материала Выпуск Л (под торговым назв Л -24) составляет 8–10% от произ-ва пластичных смазок в СССР (1985)

Лит см при ст *Антифрикционные смазки* *В В Синицын*

ЛИТОПОН (от греч lithos – камень и ponos труд работа), белый пигмент ZnS $BaSO_4$ Плотн 4,0–4,2 г/см^3, pH водной вытяжки 7,4 7,6, укрывистость 110–140 г/м^2, маслоемкость не более 15 г/100 г, оптим размер частиц 0,29 мкм Устойчив к действию р-ров щелочей, к-тами разлагается с выделением H_2S Безвреден Несветостоек Противокоррозионными св-вами не обладает

Получают Л смешением р-ров $ZnSO_4$ и BaS Сырье 1) обожженные концентраты цинковых руд, отходы произ-ва ZnO, цинковая изгарь, к-рые растворяют в H_2SO_4, 2) минерал барит $BaSO_4$, восстанавливаемый углем при 900–1000 °С до BaS После тщательной очистки р-ры $ZnSO_4$ и BaS смешивают Выпавший Л промывают и прокаливают при 700 °С без доступа O_2 для перекристаллизации ZnS с кубич решеткой в ZnS с гексагон решеткой, затем быстро охлаждают гашением в холодной воде, сушат и размалывают Перекристаллизации способствует добавка 0,005% $CoSO_4$, к-рую вводят при осаждении Л содержит примесь ZnO (1–2%), к-рый образуется при разложении продуктов побочных р-ций Восстанавливаясь под действием света, он вызывает потемнение Л Добавляя при осаждении Л $ZnCl_2$, получают Л , содержащий до 60% ZnS (т наз высокопроцентный Л)

Л применяют для изготовления всех видов белых и цветных масляных, эмалевых и особенно водоэмульсионных красок, предназначениых для внутр работ Используется также в произ-ве белых резин, клеенки, пластмасс, линолеума, кожи, бумаги Вытесняется более высококачеств пигментным TiO_2

Лит Беленький Е Ф Рискин И В Химия и технология пигментов Л 1974 *П И Ермилов*

ЛИТЬЁ ПОД ДАВЛЕ́НИЕМ полимеров, см *Полимерных материалов переработка*

ЛКАО-ПРИБЛИЖЕНИЕ (приближение линейной комбинации атомных орбиталей), широко используемое в квантово-хим расчетах приближение, основанное на представлении мол орбиталей (одноэлектронных волновых ф-ций) φ_i линейными комбинациями атомных орбиталей χ_α $\varphi_i = \sum_{\alpha=1}^{M} c_{i\alpha}\chi_\alpha$ (α принимает значения от 1 до M, M – число используемых атомных орбиталей) Коэффициенты $c_{i\alpha}$ рассчитывают, напр , *вариационным методом* Чем больше в этом представлении число независимых ф-ций χ_α, тем лучше в общем случае аппроксимация мол орбитали φ_i к точной волновой ф-ции Однако увеличение числа ф-ций приводит к усложнению расчетов из-за быстрого возрастания числа *молекулярных интегралов*, к-рые используются в качестве отдельных слагаемых матричных элементов операторов физ величин

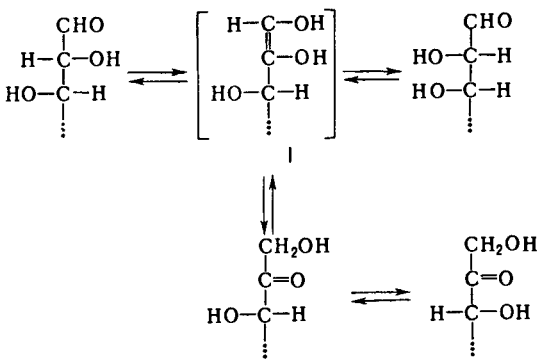
ЛКАО-п применяют в *молекулярных орбиталей методах конфигурационного взаимодействия методе* и др приближенных методах решения ур-ния Шредингера для многоэлектронной мол системы Первоначально атомные орбитали в ЛКАО-п являлись решениями задачи о движении электрона в поле одного центра (атомного ядра) Каждая атомная орбиталь χ_α обеспечивала правильное поведение волновой ф-ции φ_i вблизи того ядра, к-рое является центром для этой атомной орбитали К тому же атомные орбитали χ_α обеспечивали и асимптотически правильное поведение многоэлектронной волновой ф-ции, составленной из мол орбиталей φ_i, на больших расстояниях от ядра атома или системы ядер молекулы Однако в ходе послед развития расчетных методов квантовой химии ф-ции χ_α постепенно утратили смысл волновых ф-ций (орбиталей), получаемых при решении одноэлектронной атомной задачи, и стали играть роль лишь базисных ф-ций, по к-рым проводится разложение мол орбиталей, входящих в волновую ф-цию многоэлектронной системы Базисные ф-ции при этом специально подбирают таким образом, чтобы ЛКАО-п наилучшим образом аппроксимировало поведение мол орбиталей либо в областях между ядрами, либо во внешней по отношению к ядрам области, либо вблизи к -н определенного ядра и т п Таковы, напр , гауссовы базисные ф-ции (см *Орбиталь*) Часто в состав линейных комбинаций включают не только орбитали χ_α, центрированные на ядрах, но и орбитали, центры

к-рых не совпадают с положениями ядер. Напр., м.б. использованы орбитали, к-рые находятся посредине между ядрами (т.наз. связевые орбитали), либо орбитали, имеющие единый центр для всей молекулы (одноцентровое приближение).

Такое разнообразие базисных ф-ций, как правило, встречается только в *неэмпирических методах* квантовой химии. В *полуэмпирических методах* и при интерпретации расчетных данных традиционные атомные орбитали в ЛКАО-п. продолжают сохранять свое значение, т.к. они позволяют достаточно просто оценить распределение электронной плотности около отдельных атомов и в областях между атомами (по хим. связям), а также изменение этого распределения при внеш. воздействиях на молекулу, в частности при элементарном акте хим. р-ции (см. *Динамика элементарного акта*). Простая интерпретация мол. структуры на базе ЛКАО-п. даже при использовании сложных многоконфигурационных электронных волновых ф-ций позволяет отчетливее увидеть достоинства и недостатки этих ф-ций.

Лит. см. при статьях *Квантовая химия, Орбиталь* *Н. Ф. Степанов*

ЛО́БРИ ДЕ БРЮЙНА – ВАН ЭКЕНСТЕЙНА РЕА́КЦИЯ, изомеризация сахаров, включающая эпимеризацию альдоз и кетоз, а также взаимные превращ. последних:



Протекает под действием разбавленных р-ров щелочей, слабых орг. оснований (пиридин, хинолин), анионитов, нек-рых ферментов, в ряде случаев под действием к-т, напр. винной, уксусной, лимонной, разбавленной H_2SO_4 и др. Так, из D-глюкозы в 0,035%-ном р-ре NaOH при 35 °С за 100 ч образуется смесь, содержащая 57% исходной D-глюкозы, 28% D-фруктозы и 3% D-маннозы.

Р-ции эпимеризации протекают одновременно, но с разл. скоростями; обычно самая быстрая – эпимеризация кетоз. Наиб. медленная р-ция – превращ. альдоз в кетозы. Основания – более эффективные катализаторы данных превращ., чем к-ты, причем действие гидроксидов Ba и Ca более эффективно, чем гидроксидов Na или K, а $Ca(OH)_2$ оказывает более сильное каталитич. влияние, чем $Ba(OH)_2$. Предполагается, что Л. Э. р. протекает через стадию образования енола (ф-ла I).

Побочные процессы – дегидратация исходных соед. с образованием 3-дезоксикетоз и сахариновых к-т, деструкция сахаров по типу ретроальдольного распада, образование продуктов альдольной конденсации и др.

Л.-Э. р. используют для получения кетоз нагреванием альдоз в пиридине (выходы 10–50%), напр. D-тагатозы из D-галактозы и D-псикозы из D-аллозы, а также для получения нек-рых альдоз из их более доступных эпимеров, напр. N-ацетил-D-маннозамина из N-ацетил-D-глюкозамина.

Л.-Э. р. имеет большое значение в обмене углеводов в организме. Так, под действием фермента мышц – триозофосфатизомеразы происходит изомеризация 3-фосфоглицеринового альдегида в 1-фосфат дигидроксиацетона, под действием фосфогексоизомеразы – превращ. глюкозо-6-фосфата во фруктозо-6-фосфат и т.п.

Р-ция открыта К.А. Лобри де Брюйном и В.А. ван Экенстейном в 1895.

Лит. Химия углеводов, М., 1967; Степаненко Б. Н., Химия и биохимия углеводов Моносахариды, М., 1977, с. 160–61; Speck J. C., в кн.: Advances in carbohydrate chemistry, v. 13, N. Y., 1958, p. 63–103 *Н. Э. Нифантьев*

ЛОКА́ЛЬНЫЙ АНА́ЛИЗ, определение хим. состава микрообъемов или тонких слоев твердого тела. Осн. метрологич. характеристика – локальность, т.е. площадь или объем области, в к-рой возможно обнаружение или определение хим. элемента с заданной погрешностью. Размер этой области по глубине наз. продольной локальностью ($L_\parallel$), вдоль пов-сти – поперечной ($L_\perp$). Анализ с низкими значениями $L_\parallel$ и высокими $L_\perp$, осуществляемый на разл. глубине, наз. послойным. Объектами Л.а. могут быть: реальная пов-сть ($L_\parallel$ = = 1–10 нм); субмикронный слой ($L_\parallel$ = 10–1000 нм); поверхностный слой ($L_\parallel$ = 1–100 мкм); субмикронное включение ($L_\perp$ = 10–1000 нм); микровключение и микроучасток ($L_\perp$ = = 1–100 мкм).

Реальную пов-сть анализируют методами *оже-спектроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии*, спектроскопии рассеяния медленных ионов (см. *Ионного рассеяния спектроскопия*), масс-спектрометрии вторичных ионов в статич. режиме (см. *Ионный микроанализ*). Обычно анализ проводят в высоком вакууме (10^{-7}–10^{-8} Па) с помощью установок, позволяющих одновременно использовать неск. аналит. методов. В тех же установках проводят разрушающий послойный анализ субмикронных и поверхностных слоев, удаляя слои ионным травлением, лазером, искровым разрядом, хим. или электрохим. растворением. Затем определяют элементы в газовой фазе, р-ре или на протравленной пов-сти.

Л.а. субмикронных и поверхностных слоев проводят методами рентгеноспектрального анализа (см. *Электронно-зондовые методы*), *катодолюминесцентного микроанализа*, спектроскопии рассеяния быстрых ионов (резерфордовского рассеяния), масс-спектрометрии вторичных ионов в динамич. режиме, оже-спектроскопии и др. При послойном анализе субмикронных слоев без разрушения образец бомбардируют заряженными частицами (электронами, ионами). В зависимости от их энергии меняется глубина, на к-рой происходят процессы, приводящие к появлению аналит. сигнала – рентгеновского излучения, резонансных ядерных р-ций, резерфордовского рассеяния и др. Послойный анализ можно также проводить, варьируя угол отбора, т.е. угол, под к-рым к исследуемой пов-сти располагается приемник аналит. сигнала.

Для количеств. послойного анализа экспериментально измеряют зависимости аналит. сигнала от угла его отбора, энергии бомбардирующих частиц, массы удаленного слоя и времени травления, на основании к-рых получают зависимость концентрации определяемого элемента от глубины слоя. При этом пользуются расчетными или более точными эмпирич. методами. В первом случае необходима теоретич. модель взаимодействия возбуждающих частиц с исследуемым образцом, во втором случае нужны образцы сравнения, в к-рых определяемый элемент м.б. распределен равномерно или иметь заданное неоднородное распределение (ионнолегированные образцы, гетероструктуры). При анализе многослойных гетероструктур необходимо учитывать влияние гетерог. фона и фазовой интенсивности.

Гетерог. фон связан с генерированием аналит. сигнала (напр., вследствие рассеяния электронов, флуоресцентного возбуждения) в соседней с анализируемой фазе. Величина сигнала – ф-ция расстояния от границы между фазами. Наиб. высокие систематич. погрешности могут возникать, если концентрация определяемого элемента в соседней фазе существенно больше, чем в анализируемой. Фазовая интенсивность обусловлена резким изменением аналит. сигнала в соседних фазах (слоях), к-рое возникает вследствие различия в специфич. эмиссионных характеристиках этих фаз (как, напр., в случае реакц. эмиссии вторичных ионов) и не зависит от содержания определяемого элемента в них. Систематич. погрешности при этом устраняют расчетными или эксперим. приемами.

Л. а субмикронных включений проводят с помощью растрового или просвечивающего электронного микроскопа (см. *Электронная микроскопия*), оснащенного спектрометрами, регистрирующими рентгеновское излучение, эмиссию оже-электронов, характеристич. потери энергии первичных электронов и т. д. Миним. локальностью ($L_\perp$ = 1–5 нм) обладают методы спектроскопии характеристич. потерь энергии электронов.

Л. а. микровключений и микроучастков осуществляют электронно-зондовыми методами, ионным микроанализом и др.

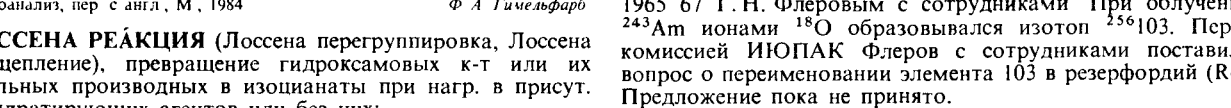
Относит. пределы обнаружения элементов в Л. а. сильно зависят от применяемого метода (от 10^{-6}% в масс-спектрометрии вторичных ионов до 10^{-1}% в оже-спектроскопии) и от локальности определений. Однако абс. пределы обнаружений мало зависят от локальности и составляют для мн. методов 10^{-14}–10^{-16} г, а в методах спектроскопии характеристич. потери энергии электронов достигают 10^{-20} г.

Наряду с элементным Л. а. возможен фазовый, дающий информацию о характере хим. связей в микрообъемах анализируемого в-ва. Для этого используют методы, сочетающие предварит. хим. или электрохим. обработку пов-сти твердых тел с послед. определением элементов методами рентгеноэлектронной спектроскопии, *комбинационного рассеяния спектроскопии* и др. Напр., субмикронные поверхностные слои окисляют, а затем анализируют методом катодолюминесцентного микроанализа.

Аппаратура для Л. а. включает устройство для локального отбора пробы или облучения микрообъема образца (ионная или электронная пушка, лазер и т. п.), спектрометр и систему количеств. обработки аналит сигнала, как правило содержащую ЭВМ. Л. а. используют при исследовании распределения элементов по глубине и пов-сти образца, идентификации микрофаз, контроля загрязнений пов-сти твердых тел.

Лит Методы анализа поверхностей, пер с англ, М., 1979, Гимельфарб Ф А, Шварцман С Л, Современные методы контроля композиционных материалов, М, 1979, Черепин В Т, Васильев М А, Методы и приборы для анализа поверхностных материалов Справочник, К, 1982, Нефедов В. И, Черепин В Т, Физические методы исследования поверхности твердых тел, М, 1983, Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, пер с англ, М, 1984 *Ф А Гимельфарб*

ЛО́ССЕНА РЕА́КЦИЯ (Лоссена перегруппировка, Лоссена расщепление), превращение гидроксамовых к-т или их ацильных производных в изоцианаты при нагр. в присут. дегидратирующих агентов или без них·



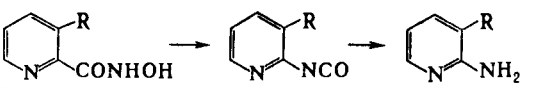
R = алкил, арил; R′ = H, ацил

В качестве дегидратирующих агентов обычно используют P_2O_5, $SOCl_2$, $(CH_3CO)_2O$, полифосфорную к-ту и др. В случае ацильных производных р-цию проводят в присут. оснований. Выходы изоцианатов или продуктов их дальнейших превращ. (напр., аминов в случае гидролиза) 60–80%

Наличие электронодонорных заместителей в радикале R ускоряет Л р, присутствие этих же заместителей в R′ оказывает противоположное действие. В случае оптически активных соед стереохим. конфигурация сохраняется. Особенно легко Л р. подвергаются О-сульфонилированные и О-фосфорилированные гидроксамовые к-ты

Л. р. по механизму близка к др. анионотропным перегруппировкам (Гофмана, Бекмана, Курциуса, Шмидта), разрыв связи N O сопровождается синхронной миграцией радикала R.

«Амидная модификация» Л р.- получение аминов (выходы до 80%) нагреванием гидроксамовых к-т, напр.·



Л. р. препаративный способ синтеза аминов, уретанов, диизоцианатов, мочевин и др. Л. р. функционально замещенных гидроксамовых к-т получают, в частности, чувствительные к к-там полипептиды (напр., политриптофан), а также представляющие биохим. интерес гетероциклич. системы, содержащие кольцо N-гидроксиурацила.

Р-ция открыта В. Лоссеном в 1872.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, с 507-08, Bauer L, Exner O, «Angew Chem», 1974, v 13, № 6, p 376 82, Harger M J P, «J. Chem. Soc, Perkin Trans», I, 1983, № 11, p 2699 2704 *К В Вацуро*

ЛОУРЕ́НСИЙ (Lowrencium) Lr, искусств. радиоактивный хим. элемент III гр. периодич. системы, ат. н. 103; относится к *актиноидам*. Стабильных изотопов не имеет. Известно 8 радиоактивных изотопов ^{253}Lr, ^{254}Lr, ^{255}Lr, ^{256}Lr, ^{257}Lr, ^{258}Lr, ^{259}Lr, ^{260}Lr. Наиб. долгоживущий изотоп ^{260}Lr($T_{1/2}$ 180 с, α-излучатель). Вероятная конфигурация внеш. электронных оболочек атома $5f^{14}6s^26p^66d7s^2$ или $5f^{14}6s^26p^67s^27p$; степень окисления +3; ионный радиус Lr^{3+} 0,0921 нм.

В весовых кол-вах Л. не получен, и исследования его св-в проводились с единичными атомами ^{256}Lr ($T_{1/2}$ 35 с). Первые опыты по изучению его хим. св-в предприняты в СССР; в 1968 было показано, что $LrCl_3$ по своей летучести и способности к адсорбции на пов-сти твердых тел ведет себя подобно трихлоридам Cm, Cf и Fm. Степень окисления Lr (+3) определена впервые (в водных р-рах) в США в 1970 при экстракции комплексов Л. с теноилтрифторацетоном [2-(1,3-диоксо-4,4,4-трифторбутил)тиофен] и метилизобутилкетоном.

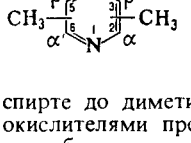
Изотопы Л. получают облучением мишени из Am, Cm, Bk или Cf ускоренными ионами O, N, C, B. Первое сообщение об открытии Л. сделано А. Гиорсо (США) в 1961. В 1963 комиссия ИЮПАК утвердила предложенное амер. учеными назв. элемента «лоуренсий» в честь амер физика Э. Лоуренса. Данные амер. исследователей не подтвердились. Первые надежные сведения об элементе 103 получены в СССР в 1965 67 Г. Н. Флеровым с сотрудниками При облучении ^{243}Am ионами ^{18}O образовывался изотоп ^{256}103. Перед комиссией ИЮПАК Флеров с сотрудниками поставили вопрос о переименовании элемента 103 в резерфордий (Rd). Предложение пока не принято.

Лит Донец Е Д, Друин В А, Михеев В Л, «Атомная энергия», 1968, т 25, в 2, с 87 94 См также лит при ст *Актиноиды* *Б Ф Мясоедов*

ЛО́ШМИДТА ПОСТОЯ́ННАЯ (число Лошмидта), число частиц (атомов, молекул, ионов) в 1 $см^3$ идеального газа при нормальных условиях ($1{,}01 \cdot 10^5$ Па, 0 °С). Обозначается N_L и равна: $N_L = N_A/V_m = 2{,}68675 \cdot 10^{19}$ $см^{-3}$, где N_A – *Авогадро постоянная*, V_m – объем 1 моля идеального газа при нормальных условиях, равный 22413 $см^3$ (см. *Авогадро закон*).

Названа по имени Й. Лошмидта.

ЛУТИДИ́НЫ (диметилпиридины), мол. м. 107,15; бесцв. жидкости (см. табл.) с запахом пиридина, хорошо раств. в воде и орг. р-рителях. Образуют соли с сильными к-тами, четвертичные производные с алкилгалогенидами, комплексы – с к-тами Льюиса. Восстанавливаются водородом в присут. катализаторов или под действием Na в спирте до диметилпиперидинов (лупетидинов). Сильными окислителями превращаются сначала в метилпиридинмонокарбоновые к-ты, затем в пиридиндикарбоновые к-ты; при действии SeO_2 и в условиях контролируемого парофазного окисления превращ. в альдегиды. Более глубокое окисление идет с разрывом пиридинового кольца и образованием солей щавелевой и уксусной к-т Л. (кроме 3,5-Л.) реагируют с альдегидами, нитрозосоединениями и др реагентами. С сильными основаниями ($NaNH_2$ в жидком NH_3 при 40 °С; C_6H_5Li в эфире при 36 °С; C_6H_5MgBr в ТГФ прн



120 °С) образуют по метильным группам С-металлопроизводные, к-рые легко взаимод. с электрофилами (алкилгалогенидами, карбонильными соед., CO_2 и др.). В условиях радикального бромирования N-бромсукцинимидом превращ в бромметильные производные.

СВОЙСТВА ЛУТИДИНОВ

Положение заместителей в молекуле	Т пл., °С	Т кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}	pK_a, 25 °С	Т пл пикрата, °С
2,3	−15,2	161,2	0,9453	1,5080	6,57	—
2,4	−64,0	158,4	0,9319	1,5012	6,63	178–179
2,5	−15,5	157,0	0,9291	1,5006	6,40	165–166
2,6	−6,1	144,0	0,9226	1,4953	6,72	163–164
3,4	−11,0	179,1	0,9577	1,5096	6,46	—
3,5	−6,5	172,2	0,9419	1,5061	6,15	235–236

Л. выделяют из кам.-уг. смолы или горючих сланцев в смеси с пиридиновыми основаниями с послед. ректификацией смеси; при этом образуются β-пиколиновая (т. кип. 136–146 °С, содержит 2,6-Л.) и лутидиновая (т. кип. 157–159 °С, содержит гл. обр. 2,5- и 2,4-Л.) фракции. Чистые Л. выделяют обычно в виде комплексов с мочевиной (2,6-Л.) или гидрохлоридов. Л. образуются при разложении в жестких условиях нек-рых алкалоидов (протовератрина, нанодина и др.), пиролизе прир. продуктов (древесины, хлопка и т. п.). Синтезируют Л. взаимод. NH_3 с альдегидами, кетонами (р-ция Чичибабина), ацетиленами, а 2,6-Л.– также из NH_3, ацетоуксусного эфира и CH_2O (р-ция Ганча).

2,6-Л.– сырье в произ-ве лек. препаратов (напр., пармидина, димеколина), акцептор к-т в процессах дегидрогалогенирования и при получении ортоэфиров (где он эффективнее $AgCO_3$).

Лит. Физер Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер. с англ., т. 2, М., 1970, Русьянова Н. Д., Коган Б. Е., Косарева М. А., «Химия гетероцикл. соединений», 1976, № 12, с. 1587–1600, Яхонтов Л. Н., Карпман Я. С., там же, 1981, № 4, с. 435–47, Pyridines and its derivatives, ed by E. Klingsberg, pt. 1, N. Y.–L., 1960.

Л. Н. Яхонтов

ЛЬНЯНОЕ МАСЛО, жидкость от золотисто-желтого до коричневого цвета; т. заст. от −16 до −27 °С; d_{20}^{15} 0,926–0,936, n_D^{20} 1,4800–1,4870; η 47,9–53 мПа·с; иодное число 160–204, число омыления 187–196, родановое число 105–122, не раств. в воде, раств. в орг. р-рителях (кроме низших спиртов). Представляет собой смесь триглицеридов к-т состава 9–11% пальмитиновой и стеариновой, 13–29% олеиновой, 15–30% линолевой, 44–61% линоленовой к-т. Относится к высыхающим маслам.

Выделяют Л. м. из семян льна прессованием или экстракцией орг. р-рителями. Высыхает, давая гладкую, сухую, блестящую пленку, к-рая не плавится при нагр. до 260 °С и не раств. в диэтиловом эфире.

Л. м.– сырье в произ-ве олиф, алкидных смол, сиккативов, масляных лаков, мягких сортов мыла; компонент литейных крепителей, связующее при изготовлении мед. мазей; в нек-рых странах – пищ. продукт. Жирные к-ты Л. м. применяют в произ-ве уралкидов, низкомол. полиамидов и др. См. также *Жиры*, *Растительные масла*. Т. вспл. ⩾240 °С.

Лит. Тютюнников Б. Н., Химия жиров, 2 изд., М., 1974, Щербаков В. Г., Биохимия и товароведение масличного сырья, 3 изд., М., 1979.

В. Х. Паронян

ЛЮИЗИ́Т (от имени амер. химика У. Льюиса) (β-хлорвинилдихлорарсин, α-Л.) $ClCH{=}CHAsCl_2$, мол. м. 207,29; бесцв. жидкость без запаха; для *транс*-изомера т. пл. −2,4 °С, т. кип. 196,6 °С; d_4^{25} 1,8793, n_D^{25} 1,6076. Техн. продукт – темно-бурая жидкость с запахом листьев герани, представляет собой смесь α-Л., *бис*-(β-хлорвинил)хлорарсина (β-Л.) и $AsCl_3$ с преимуществ. содержанием *транс*-α-Л.; т. пл. ок. 0 °С, т. кип. 190 °С (с разл.); d_4^{20} 1,8855; η 2,19 мПа·с; lg p (мм рт. ст.) = 8,5544 − 2628,3/T, летучесть 4,41 мг/л (20 °С); плохо раств. в воде (0,045% при 20 °С), хорошо в орг. р-рителях.

α-Л. легко гидролизуется водой с образованием высокотоксичного β-хлорвиниларсиноксида. Водные р-ры щелочей быстро разлагают α-Л.:

$$транс\text{-}ClCH{=}CHAsCl_2 + 6NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH{\equiv}CH + Na_3AsO_3 + 3NaCl + 3H_2O$$
$$цис\text{-}ClCH{=}CHAsCl_2 + 5NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow ClCH{=}CH_2 + Na_3AsO_3 + 2NaCl + 2H_2O$$

При взаимод. с окислителями, напр. с гипохлоритами щелочных и щел.-зем. металлов, а также хлораминами, образуется β-хлорвинилмышьяковая к-та (эти р-ции могут использоваться для дегазации Л.), напр.:

$$ClCH{=}CHAsCl_2 \xrightarrow[H_2O]{NaClO} ClCH{=}CHAs(O)(OH)_2 + 2HCl$$

Л. активно взаимод. с меркаптанами. Нек-рые из них (напр., 2,3-димеркаптопропанол, унитиол) применяют для профилактики и терапии поражений Л.

Получают Л. взаимод. $AsCl_3$ с ацетиленом в присут. к-т Льюиса:

$$AsCl_3 + CH{\equiv}CH \xrightarrow{HgCl_2} ClCH{=}CHAsCl_2$$

По зарубежным данным, Л.–ОВ, обладающее кожно-нарывным, общеядовитым и раздражающим действием. В концентрации $3\cdot10^{-4}$ мг/л вызывает у человека раздражение верх. дыхат. путей, в концентрации 0,01 мг/л через 15 мин – конъюнктивит глаз, отечность век и эритему кожи. Смертельная концентрация при действии через органы дыхания при экспозиции 15 мин – ок. 0,25 мг/л. При плотности заражения кожи 0,05–0,1 мг/см^2 возникает эритема с болевым эффектом, при плотности 0,2 мг/см^2 – нарывы на коже. При резорбции через кожу $ЛД_{50}$ 25 мг/кг. В отличие от иприта, Л. практически не обладает скрытым периодом действия. Защита от Л.– противогаз и спец. одежда.

Л. впервые получен в конце 1-й мировой войны; как ОВ не применялся, др. применений не нашел.

В. И. Емельянов

ЛЮМИНЕСЦЕ́НТНЫЕ ИНДИКА́ТОРЫ, способны люминесцировать или тушить люминесценцию при изменении pH р-ра, в окислит.-восстановит. р-циях, при комплексообразовании или адсорбции. По характеру свечения делятся на флуоресцентные и хемилюминесцентные.

Флуоресцентные индикаторы изменяют флуоресценцию при освещении р-ров УФ светом, источником к-рого м. б. ртутная, дуговая или электрич. лампы. Для наблюдения за изменением флуоресценции применяют флуориметры.

Кислотно-основные флуоресцентные индикаторы (табл. 1) используют для определения pH р-ров и в кислотно-основном титровании. Индикаторы, изменяющие флуоресценцию при низких значениях pH, применяют для титрования слабых оснований сильными к-тами, при высоких значениях pH – слабых к-т сильными основаниями, при pH 3–10 – сильных к-т сильными основаниями, индикаторы, изменяющие флуоресценцию при двух разл. значениях pH, – для титрования многоосновных кислот. Флуоресцентные индикаторы м. б. использованы в р-циях нейтрализации, проводимых в неводной среде, напр. нафтиламиносульфамиды для титрования хлорной к-ты в безводной CH_3COOH.

Нек-рые кислотно-основные индикаторы, такие, как феноловый красный, тимоловый синий и ализариновый красный, изменяют флуоресценцию приблизительно в той же области значений pH, в к-рой изменяется их окраска, поэтому их можно использовать как флуоресцентные при титровании окрашенных и мутных р-ров: вин, пива, синтетич. смол, эфирных масел, ПАВ, растит. экстрактов, почвенных вытяжек и т. п. Флуоресцентные индикаторы, напр. динатриевая соль 8-гидрокси-1,3,6-пиренсульфокислоты, при применении волоконной оптики можно использовать в кислотно-основном титровании вместо потенциометрич. индикации.

Флуоресцентные кислотно-основные индикаторы, а также флуоресцирующие красители, напр. примулин, трипафлавин, родамин 6Ж, используют в качестве адсорбционных по

Табл. 1. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	Интервал перехода (pH)	Изменение окраски	Концентрация р-ра индикатора, % по массе
Эозин (тетрабромфлуоресцеин)	0,0 3,0	Не флуоресцирует зеленая	1 в водном р-ре *
4-Этоксиакридин	1,2 3,2	Зеленая синяя	1 в этаноле
Антранилова к-та	1,5-3,0	Не флуоресцирует - голубая	0,1 в 50%-ном этаноле
	4,5-6,0	Голубая - темно-синяя	
	12,5-14,0	Темно-синяя - не флуоресцирует	
Салициловая к-та	2,5-4,0	Не флуоресцирует - темно-синяя	0,5 в водном р-ре *
Эритрозин В (тетраиодфлуоресцеин)	2,5-4,0	Не флуоресцирует - светло-зеленая	0,2 в водном р-ре *
2-Нафтиламин	2,8 4,4	Не флуоресцирует - фиолетовая	0,5 в этаноле
Хромотроповая к-та	3,1-4,4	Не флуоресцирует - голубая	5 в воде
1-Нафтиламин	3,4-4,8	Не флуоресцирует - синяя	0,5 в этаноле
Хинин	3,0 5,0	Синяя светло-фиолетовая	0,1 в этаноле
	9,5-10,0	Светло-фиолетовая - не флуоресцирует	
Морин	3,1-4,4	Не флуоресцирует - зеленая	0,2 в воде
	8,0 9,8	Зеленая желто-зеленая	
Флуоресцеин	4,0-4,5/6,0	Розово-зеленая - зеленая	1 в водиом р-ре *
Дихлорфлуоресцеин	4,0-6,6	Сине-зеленая - зеленая	1 в этаноле
Акридин	5,2 6,6	Зеленая - фиолетовая	0,1 в этаноле
Люминол	6,0-7,0	Не флуоресцирует - синяя	0,1 в воде
Хинолин	6,2-7,2	Синяя - не флуоресцирует	Насыщ. в воде
Кумарин	9,5 10,5	Не флуоресцирует светло-зеленая	0,1 в этаноле

*Na соль индикатора.

Табл. 2. АДСОРБЦИОННЫЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	Титруемый ион (титрант $AgNO_3$)	Изменение окраски
Примулин, Тиофлавин, Трипаиовый красный	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	Голубая при избытке галогеиида
Трипафлавин	SCN^-	Зеленая
Хинин	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-	Желтовато-зеленая

Табл. 3.- МЕТАЛЛОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИНДИКАТОРЫ

Индикатор	Титруемые ионы	Интервал перехода (pH)	Изменение окраски	Концентрация р-ра индикатора, % по массе
Морин	Ga^{3+}	3,8	Желтая - не флуоресцирует	0,5 в метаноле или 0,2 в смеси этанол : вода (1 : 1)
	In^{3+}	5,0		
8-Гидроксихинолин	Ga^{3+}	2,5-3,5	Желто-зеленая - не флуоресцирует	0,5 в 0,5%-ной CH_3COOH
Кальцеин	Cu^{2+}	10,0	Не флуоресцирует желто-зеленая	0,2 в воде
	Mn^{2+}	8,0-10,0	То же	То же
	Cr^{3+}, Co^{2+}	10,0	Желто-зеленая - не флуоресцирует	— » —
	Ca^{2+}	более 12	То же	1%-ная дисперсия в порошке KCl

методу осаждения (табл. 2). Их применяют также в аргентометрич. титровании галогенидов.

Флуоресцентные комплексонометрич. (металлофлуоресцентные) индикаторы изменяют флуоресценцию при разрушении комплекса металла с индикатором. Их используют при титровании мутных или окрашенных р-ров, а также при определении ионов, к-рые образуют интенсивно окрашенные комплексы с ЭДТА (этилендиаминотетрауксусной к-той), напр. Co(II), Cr(III) и др. (табл. 3).

Для методов окислит.-восстановит. титрования используют немногие флуоресцентные индикаторы. Так, родамин Б применяют при титровании Sn(II) иодом и As(III) бромом и перманганатом, риванол и гармии - при титровании As(III) и Sn(II) хлорамииом.

Группа флуоресцентиых индикаторов на основе тетракарбоксилатов и хромофорных стильбенов м. б. использована для определения Ca^{2+} в биол. объектах.

Хемилюминесцеитные индикаторы не требуют внеш. источиика возбуждеиия, т. к. свечение возиикает в результате энергии, выделяющейся при протекаиии хим. процессов. Для наблюдения за появлением или прекращением свечеиия используют фотоумножитель с фотометром и автоматич. титраторы, работа к-рых осиована иа сравнении яркости свечения исследуемого и эталоиного образцов. Наиб. применение находят *люминол*, *люцигенин*, лофин, силоксен и др.

Хемилюмииесцеитные индикаторы м. б. использованы для определения содержания к-т в темноокрашенных жирах и маслах, для аргентометрич. определения I^-, для комплексонометрич. определения Cu^{2+} и др. металлов, при хроматометрич. определении Pb^{4+}. Смесь флуоресцеина и люминола в присут. H_2O_2 используют для титрования сильных и слабых к-т и сильных осиований, не содержащих карбонаты. В р-циях люцигеиина с биол. восстаиовителями (глюкоза, фруктоза, аскорбиновая к-та) и H_2O_2 и люминола с H_2O_2 введеиие катиоиных ПАВ увеличивает интенсивность хемилюмииесценции на порядок.

Лит.: Индикаторы, пер. с англ., под ред. Э. Бишопа, т. 2, М., 1976, с. 373 405.

Л. И. Симонова.

ЛЮМИНЕСЦЕ́НТНЫЙ АНА́ЛИЗ, совокупность методов анализа, основанных на явлении *люминесценции*. Наиб. распространеиие получил аиализ, основанный на фотолюминесценции исследуемого в-ва, возбуждаемой УФ излучением. Источииками последнего служат кварцевые газоразрядные ртутные или ксеноновые лампы и УФ лазеры. Регистрируют люминесценцию визуально, фотографически или фотоэлектрически с помощью спектрографов, фотометров и спектрофотометров.

Л. а. подразделяют на качественный и количественный. Качеств. Л. а. проводят по спектрам люмииесценции. Его используют, напр., для обнаружеиия битумов в породах, следов люминесцирующих орг. и иеорг. в-в в разл. объектах. Разновидиость качеств. Л. а. – сортовой аиализ, к-рый позволяет обнаруживать невидимые при обычном освещении различия в исследуемых объектах и используется для установления сортиости и качества стекол, семян, с.-х. продукции, для определения минералов в породах, поверхностных и сквозных дефектов, выявления подделок, в криминалистике и т. д.

Количеств. Л. а. основан на зависимости иитенсивности люминесценции от кол-ва люминесцирующего в-ва. Различают флуоресцентный, фосфоресцентный и хемилюминесцентный анализы.

Флуоресцентный аиализ основан на образовании люминесцирующих комплексных соед. элементов с орг. реагентами, напр. гидроксипроизводными флавона (*морин*, *кверцетин*), производными тригидроксифлуорона и гидроксиантрахинона, *8-оксихинолином*, *родаминами* и др. Этот метод мало селективен, большинство реагентов - групповые, лишь люмогаллиои специфичеи для определения Ga и люмомагнезои - Mg. Для увеличения селектнвности используют экстракционно-флуоресцентный анализ - предварит. разделение аиализируемой смеси методом экстракции, а также охлаждение р-ров до азотных и гелиевых т-р. В последнем случае может возникнуть фосфоресценция.

Фосфоресцентный аиализ обладает большой селективностью, т. к. лишь иемногие катионы образуют с орг. реагеитами фосфоресцирующие комплексы, сами же реагеиты не фосфоресцируют. Для регистрации спектров и интенсивности фосфоресценции используют фосфороскоп; при этом флуоресценция не регистрируется.

Хемилюминесцентный анализ основан на свечении, возникающем в результате окислит.-восстановит. р-ций орг. в-в, напр. *люминола*, *люцигенина* и др., с катионами переходных металлов, напр. Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) и др.; концентрацию последних определяют по изменению интенсивности свечения. Предел обнаружения $5\cdot10^{-7}$%.

По собственной люминесценции определяют U, лантаноиды и нек-рые переходные элементы с большой селективностью, т. к. их спектры в ряде случаев характеризуются структурой. Пределы обнаружения U в водах и геол. объектах при применении кристаллофосфоров $5\cdot10^{-7}$–$1\cdot10^{-8}$%; РЗЭ при использоваии орг. реагентов 10^{3}–10^{-4}%, в кристаллофосфорах 10^{-5}–10^{-6}%; переходных элементов (в т. ч. и платиновых) в кристаллофосфорах 10^{-5}–10^{-6}%. Ртутеподобные ионы (Tl^{+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Te^{4+}, As^{3+}, Sb^{3+}) можно определять по люминесценции замороженных р-ров их солей или в кристаллофосфорах с пределом обнаружения 10^{-4}–10^{-7}%. Применение лазеров позволяет снизить пределы обнаружения нек-рых элементов до 10^{-13}%.

Л. а. орг. соед затруднен, т. к. их спектры люминесценции, как правило, неспецифичны. Однако предложены методы количеств определения порфиринов, витаминов, антибиотиков, хлорофилла и др. в-в, в спектрах к-рых имеются характеристичные полосы. При использовании лазеров пределы обнаружения достигают 10^{-7}–10^{-11}%. Ароматич. соед в замороженных р-рах алифатич. углеводородов при т-рах 77 К дают характерные для каждого соед. квазилинейчатые спектры люминесценции (эффект Шпольского). Этот метод используют для определения полицикличе. ароматич. углеводородов в экстрактах растений, почв, продуктов питания, горных пород и т. д. с пределом обнаружения 10^{-7}–10^{-8}%, а также для определения бензола, его гомологов и производных, ароматич. аминокислот при т-рах жидкого воздуха, азота, гелия в водно-солевой матрице с пределом обнаружения 10^{-4}–10^{-6}%.

Л. а. используют в иммунохим. анализе для определения антител, гормонов, лек. препаратов, вирусных и бактериальных антигенов по концентрации комплекса антиген–антитело. При этом в иммунном флуоресцентном анализе к антителу непосредственно присоединяют флуоресцирующие в-ва, напр. РЗЭ, флуоресцирующие красители (чувствительность метода 10^{-14} моль/л), а в иммуноферментном анализе к антителу присоединяют фермент и в результате ферментативной р-ции, сопровождаемой биолюминесценцией, определяют ферментативную активность (чувствительность метода 10^{-11} моль/л).

Лит Паркер С, Фотолюминесценция растворов, пер с англ, М, 1972; Головина А П, Левшин Л В, Химический люминесцентный анализ неорганических веществ, М, 1978, Алексеева Т А, Теплицкая Т А, Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах, Л, 1981, с 215, Карякин А В, *n*-Электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции, М, 1985, с 135

А В Карякин

ЛЮМИНЕСЦЕ́НЦИЯ (от лат. lumen, род. падеж luminis – свет и -escent – суффикс, означающий слабое действие), свечение в-ва, возникающее после поглощения им энергии возбуждения. Представляет собой избыток над тепловым излучением, испускаемым в-вом при данной т-ре за счет его внутренней (тепловой) энергии. В отличие от др. видов свечения (напр., рассеяния света, тормозного излучения) Л. характеризуется временем свечения, значительно превышающим период колебаний световой волны и составляющим от 10^{-12} с до неск суток. Понятие Л. применимо только к такому в-ву (совокупности частиц), состояние к-рого не слишком отличается от термодинамически равновесного, иначе различие между Л и тепловым излучением теряет смысл.

Механизм Л. заключается в образовании под действием энергии от внеш. или внутр. источника *возбужденных состояний* атомов, молекул, кристаллов и послед. испускании ими квантов света (фотонов). По типу возбуждения выделяют фотолюминесценцию (источник энергии возбуждения – свет), радиолюминесценцию (радиоактивное излучение), рентгеиолюминесценцию (рентгеновское излучение), электролюминесценцию (электрич. поле), катодолюминесценцию (пучок электронов), триболюминесценцию (мех. воздействие), хемилюминесценцию (хим. р-ции) и др. Различают молекулярную Л., при к-рой молекулы или атомы испускают фотоны при переходе из возбужденного состояния в основное квантовое состояние, и рекомбинационную Л., когда под действием энергии возбуждения образуются носители заряда (электроны и дырки в кристаллофосфорах) или ионы и радикалы (в газах, жидкостях, стеклах), послед. рекомбинация к-рых сопровождается испусканием фотонов. Излучат. переход из возбужденного состояния в основное происходит самопроизвольно (спонтанная Л.) или под действием виеш. электромагн. излучения (вынужденная Л.). Испускание света может происходить не обязательно теми же молекулами, к-рые возбуждаются при поглощении энергии, но и другими, если происходит безызлучат. передача энергии возбуждения (сенсибилизированная Л.). Л. характеризуют спектром испускания (фотолюминесценцию – также спектром возбуждения), квантовым выходом, поляризацией, кинетикой затухания. В данной статье рассматривается мол. фотолюминесценция, к-рую широко применяют в технике и аналит. химии (см. *Люминофоры*, *Люминесцентный анализ*), фотохимии и хим. кинетике для изучения св-в возбуждеиных состояний частиц и очень быстрых хим. р-ций, в фотобиологии, биохимии и медицине для изучения св-в биол. объектов и механизма биол. процессов. О др. видах Л. см. *Кристаллофосфоры*, *Рентгеновская спектроскопия*, *Хемилюминесценция*

Механизм Л. Молекулярную фотолюминесценцию подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию. Флуоресценция характеризуется малой длительностью (менее 10^{-6} с) и обусловлена испусканием фотонов при переходе системы из возбужденного состояния той же *мультиплетности*, что и основное состояние. Фосфоресценция – длит. свечение (от долей до неск. десятков с), к-рое возникает при переходе в осн. состояние из возбужденного состояиия иной мультиплетности; такой переход происходит с нарушением спинового правила отбора (см. *Квантовые переходы*).

Для большинства орг. молекул с четным числом электронов осн. состояние является синглетным, а низшие возбужденные состояния имеют мультиплетность 1 и 3, т. е. могут быть синглетными и триплетными. Для таких молекул флуоресценция представляет собой излучат. переход в осн. состояние S_0 из возбужденного синглетного состояния S_1 (переход 2 на рис. 1). С флуоресценцией конкурирует

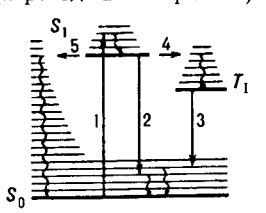


Рис 1 Схема квантовых переходов при молекулярной люминесценции S_0 основной электронный уровень (с колебат уровнями), S_1 и T_1 – возбужденные электронные уровни (синглетный и триплетный соотв) Прямыми вертикальными стрелками обозначены поглощение (1), излучательные переходы флуоресценция (2) и фосфоресценция (3), горизонтальными стрелками безызлучат переходы интеркомбииац конверсия (4) и внутр конверсия (5) Волнистыми стрелками обозначены процессы колебат, релаксации энергии возбуждения

безызлучат. переход в триплетное состояния T_1 с энергией меньшей, чем у состояния S_1 (интеркомбинац. конверсия) Фосфоресценция – излучат. переход из ниж. триплетного состояния T_1 в осн. состояние – наблюдается в условиях, когда конкурирующие с данным излучат переходом безызлучат. процессы замедлены (высокая вязкость в-ва, низкие т-ры и т. п.). Впервые связь фосфоресценции с запрещенным излучат. переходом из триплетного состояния была обоснована А. Н. Терениным (1943).

Возможна и т. наз. замедленная флуоресценция, когда вследствие, напр., термич. активации молекул в возбужденном триплетном состоянии T_1 происходит безызлучат. переход в возбужденное синглетное состояние S_1 с по-

след испусканием фотона в результате излучат. перехода $S_1 \to S_0$. Спектр замедленной флуоресценции идентичен спектру обычной флуоресценции, но время затухания на неск. порядков больше.

У нек-рых молекул осн. состоянне не является синглетным. Так, для O_2 осн. состояние триплетное $^3\Sigma_g^-$; слабая фосфоресценция, наблюдаемая для этого в-ва в ближней ИК области, обусловлена переходом из ниж. синглетного состояния $^1\Delta$ в основное. Для радикалов, имеющих один неспаренный электрон, осн. состояние дублетное (мультиплетность 2), низшие возбужденные состояния имеют мультиплетность 2 и 4 (соотв. дублетные и квартетные состояния). Флуоресценция радикалов наблюдается при переходе из ниж. возбужденного дублетного состояния в основное.

Спектры Л. Спектр испускания (часто наз. просто спектром Л.) представляет собой зависимость интенсивности свечения от частоты (длины волны) испускаемого света. В лит. обычно приводят наблюдаемые спектры испускания, зависящие от спектральной чувствительности и градуировки прибора. Для получения истинного (квантового) спектра испускания выражают интенсивность Л. в числе фотонов, приходящихся на единичный интервал частот.

Спектром возбуждения Л. наз. зависимость интенсивности свечения на фиксированной частоте от частоты (или длины волны) возбуждающего света. Для получения истинного (кваитового) спектра возбуждения необходимо учитывать зависимость интенсивности возбуждающего света (выраженной в числе падающих или поглощенных фотонов в единицу времени) от частоты. При слабом поглощении света образцом истиниый спектр возбуждения Л. в большинстве случаев совпадает со спектром поглощения люминесцирующего в-ва.

Положение (частота) полосы в спектре Л. определяется разностью энергий состояний, связанных излучательным переходом; интенсивность полосы и время затухания свечения – заселенностью возбужденного состояния и вероятностью перехода (или временем жизни возбужденного состояния). Как правило, Л. происходит при переходе молекулы в осн. состояние S_0 с ниж. колебат. уровня первых возбужденных электронных состояний S_1 и T_1; при возбуждении молекулы в более высокие электронные состояния (S_2 и др.) или на верхние колебат. уровни состоянний S_1 и T_1 избыточная энергия, как правило, релаксирует гораздо быстрее (за время 10^{-12} с), чем происходит испускание. При испускании фотона сохраняется равновесная ядерная конфигурация молекулы, свойственная возбужденному состоянию (принцип Франка–Кондона), поэтому при возвращении в осн. состояние молекула обычно оказывается на одном из верх. колебат. уровней, соответствующем колебаниям тех хим связей, равновесная длина к-рых при данном электронном переходе меняется. В результате в колебат. структуре спектров Л. мн. молекул проявляются частоты колебаний осн. состояния, тогда как в колебат. структуре спектров поглощения проявляются частоты колебаний возбужденного состояния.

В атомных парáх и р-рах нек-рых в-в испускание фотонов происходит при переходе в осн. состояние S_0 из того же возбужденного состояния, к-рое образовалось при поглощении фотона; при этом энергии испускаемого и поглощенного фотонов одинаковы (резонансная Л.); в спектрах испускания и поглощения (возбуждения) наблюдаются совпадающие узкие линии. Чаще, однако, в молекулах, особенно многоатомных, часть поглощенной энергии превращ. в тепловую (происходит диссипация энергии), что приводит к сдвигу спектра испускания относительно спектра возбуждения в низкочастотную (длинноволновую) область (закон Стокса). Спектры высвечивания и возбуждения Л. (имеется в виду наиб. низкочастотиая полоса в спектре поглощения) зеркально симметричны относительно прямой, проходящей через точку их пересечения перпендикулярно оси частот, если по оси ординат откладывать интенсивность Л. $P(\nu)$, выраженную в числе фотонов на единичный интервал частот в единицу времени, или молярный коэф. поглощения $\varepsilon(\nu)$, а максимумы спектров нормировать к одной и той же величине. Это – т. наз. правило Лёвшина (правило зеркальной симметрии); оно соблюдается в том случае, когда при переходе в возбужденное состояние не происходит существ. изменення мол. структуры и частот колебаний, а меняются лишь равновесные длины связей. Величины $P(\nu)$ и $\varepsilon(\nu)$ связаны между собой универсальным соотношением Степанова:

$$P(\nu)/\varepsilon(\nu) = D\nu^3 e^{-h\nu/kT},$$

где D – коэф. пропорциональности, не зависящий от ν, k и h – постоянные Больцмана и Планка соотв., T – абс. т-ра. Если между актами поглощения и испускания фотона существенно меняется структура молекулы в возбужденном состоянии, зеркальная симметрия спектров поглощения и Л нарушается, и для их описания используют четырехуровневую схему (рис. 2).

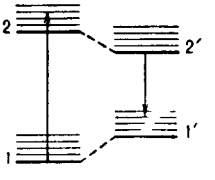


Рис 2 Четырехуровневая схема квантовых переходов для молекулы, ядерная конфигурация к-рой в возбужденном состоянии существенно изменяется по сравнению с основным состоянием 1 – основное состояние (синглетное), 1' – основное состояние с ядерной конфигурацией, соответствующей конфигурации синглетного возбужденного состояния, 2 возбужденное синглетное состояние с ядерной конфигурацией, соответствующей равновесной конфигурации основного состояния, 2' – возбужденное синглетное состояние с равновесной ядерной конфигурацией (релаксированное)

Квантовый выход Л. φ_L равен отношению числа испускаемых фотонов к числу поглощаемых. Он определяется квантовым выходом φ_i образования данного возбужденного состояния, вероятностью испускания фотона или константой скорости k_E этого процесса (определение см. ниже) и средним временем жизни τ_i возбужденного состояния:

$$\varphi_L = \varphi_i k_E \tau_i.$$

Как правило, для возбужденных синглетиых состояний $\varphi_i = 1$, для триплетных состояний $\varphi_i \leqslant 1$. Если φ_i не зависит от частоты возбуждающего света, выполняется закон Вавилова, согласно к-рому квантовый выход Л. постоянен в данной областн частот возбуждающего света. Отклонения от закона Вавилова возникают, если при возбуждении в высшие электронные состояния появляются новые пути дезактивации возбужденных молекул, конкурирующие с внутр конверсией в ниж. возбужденное состояние.

Константу k_E можно вычислить из величины момента квантового перехода $M_{21} = \langle \Psi_2 | \mu | \Psi_1 \rangle$ между двумя электронно-колебательными (вибронными) состояниями, описываемыми волновыми ф-циями Ψ_2 и Ψ_1 (μ – оператор дипольного момента):

$$k_E = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(c/n)^3} M_{21}^2$$

(c – скорость света, n – показатель преломления в-ва, ν частота перехода). Экспериментально значения k_E в случае флуоресценции определяют из интеграла длинноволновой полосы спектра поглощения:

$$k_E = \frac{2303 \cdot 8\pi}{N_A (c/n)^2 \langle 1/\nu^3 \rangle} \int \frac{\varepsilon(\nu)\, d\nu}{\nu} = 2{,}88 \cdot 10^{-9} \frac{n^2}{\langle 1/\tilde{\nu}^3 \rangle} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu},$$

где N_A – постоянная Авогадро, $\tilde{\nu}$ – волновое число ($см^{-1}$), $\varepsilon(\tilde{\nu})$ – молярный десятичный коэф. поглощения (в $дм^3 \times$ $\times$ моль$^{-1} \cdot см^{-1}$), $\langle 1/\tilde{\nu}^3 \rangle$ – среднее значение $1/\tilde{\nu}^3$ в спектре флуоресценции:

$$\langle 1/\tilde{\nu}^3 \rangle = \int F(\tilde{\nu}) \tilde{\nu}^{-3} d\tilde{\nu} / \int F(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu},$$

где $F(\tilde{\nu})$ – зависимость числа испускаемых фотонов от вол-

нового числа. Для многоатомных молекул с типичной полушириной полосы поглощения порядка неск. тыс. $см^{-1}$ справедливо приближенное выражение:

$$k_E \approx 10^4 \varepsilon_{макс}$$

($\varepsilon_{макс}$ – молярный десятичный коэф. поглощения в максимуме полосы).

Кинетика Л. В простых системах мол. Л. после возбуждения коротким (по сравнению с τ_i) импульсом света затухает обычно по экспоненц. закону: $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_i)$, где I_0 – начальная интенсивность излучения, t – текущее время. Величина, обратная τ_i, равна сумме констант скорости k_j всех излучат. и безызлучат. (включая хим. р-ции) процессов гибели данного возбужденного состояния: $1/\tau_i = \Sigma_j k_j$. Для мн. жестких молекул (ароматич. углеводороды, гетероциклич. соед. и нек-рые их производные) τ_i определяется гл. обр. константой скорости k_{ISC} интеркомбинац. конверсии из состояния S_1 в одно из триплетных состояний с меньшей энергией. Величина k_{ISC}, в свою очередь, зависит от симметрии электронных волновых ф-ций обоих состояний. Так, для перехода между состояниями одинаковой природы [напр., $^1(\pi,\pi^*)$ и $^3(\pi,\pi^*)$] k_{ISC} имеет величину порядка 10^7–10^8 $с^{-1}$, а для состояний разл. природы [напр., $^1(\pi,\pi^*)$ и $^3(n,\pi^*)$ или $^1(n,\pi^*)$ и $^3(\pi,\pi^*)$] она составляет 10^{10}–10^{11} $с^{-1}$. В результате молекулы, у к-рых, напр., состояние S_1 имеет $^1(n,\pi^*)$ природу, а состояние T_1 $^3(\pi,\pi^*)$ характеризуется меньшей энергией, практически не флуоресцируют, но обладают большим квантовым выходом образования возбужденных триплетных состояний и фосфоресцируют в твердой фазе. У *нежестких молекул* часто наблюдаются процессы внутр. конверсии $S_1 \rightsquigarrow S_0$, приводящие к релаксации энергии электронного возбуждения и отсутствию как флуоресценции, так и фосфоресценции.

В твердых р-рах время жизни молекулы в триплетном состоянии определяется гл. обр. константами скорости излучат. интеркомбинац. перехода $T_1 \rightarrow S_0$ и безызлучат. электронно-колебат. переноса энергии на сравнительно высокочастотные колебания связей C—H, O—H и т. п. в этой же молекуле или в молекуле р-рителя. Поэтому квантовый выход фосфоресценций φ_f лишь в неск. раз меньше квантового выхода φ_f образования триплетных состояний: $\varphi_P \leqslant \varphi_f = k_{ISC}\tau_S$, где τ_S – время жизни состояния S_1. В дейтерированных р-рителях перенос энергии сильно замедляется и φ_f приближается к обратной величине константы скорости излучат. интеркомбинац. перехода $1/k_P$ (и может достигать 10^2 с), а квантовый выход фосфоресценции возрастает. В жидких р-рах наблюдается эффективное тушение триплетных возбужденных состояний примесями (в т. ч. растворенным кислородом); их времена жизни падают до 10^{-5}–10^{-4} с и менее (в зависимости от степени очистки р-рителя); при этом фосфоресценция практически исчезает.

При наличии в возбужденном состоянии равновесий между разл. формами возбужденных молекул, адиабатич. р-ций или переноса энергии кинетика Л. становится более сложной и м. б. описана суммой двух или неск. экспонент.

Поляризация. Л обычно частично поляризована даже в случае изотропных образцов и возбуждения неполяризованным светом, если угол между направлениями наблюдения и возбуждения отличен от нуля. Наиб. степень поляризации Л. наблюдается в тех случаях, когда направления возбуждения x, наблюдения y и поляризации возбуждающего света z перпендикулярны друг другу, и определяется отношением интенсивностей I_z и I_x компонент Л., поляризованных в направлениях z и x соответственно. Величина $P = (I_z - I_x)/(I_z + I_x)$ наз. степенью поляризации, а $r = (I_z - I_x)/(I_z + 2I_x) = 2P/(3 - P)$ – анизотропией Л. Поляризация Л. обусловлена анизотропией дипольных моментов переходов $\boldsymbol{M}_{ij}$ для поглощения и испускания и зависит от угла α между ними по ур-нию Лёвшина – Перрена:

$$P = (3\cos^2\alpha - 1)/(\cos^2\alpha + 3).$$

Для $\alpha = 0$ $P = {}^1/_2$, для $\alpha = 90°$ $P = -{}^1/_3$. Спектр поляризации, т. е. зависимость степени поляризации или анизотропии от частоты (или длины волны) возбуждающего света, содержит информацию об относит. направленности моментов разл. электронных переходов молекулы. Вращение молекул в маловязких средах и процессы переноса энергии приводят к уменьшению степени поляризации (деполяризация Л.). Влияние вязкости среды η на степень поляризации Л. описывается ур-нием: $1/P = 1/P_0 + (1/P_0 - {}^1/_3)\tau kT/v\eta$, где P_0 – эксперим. степень поляризации при очень высокой вязкости среды, v – эффективный объем молекулы люминофора (включая сольватную оболочку), τ – время затухания Л.

Тушение Л. Уменьшение квантового выхода наз. тушением Л. Оно может наблюдаться под действием разл. добавок или примесей (тушителей Л.), при увеличении концентрации люминофора (концентрац. тушение), при повышении т-ры (температурное тушение). Зависимость квантового выхода Л. φ от концентрации тушителя [Q] обычно описывается ур-нием Штерна – Фольмера:

$$\varphi_0/\varphi = 1 + K[Q],$$

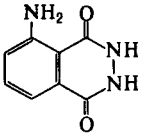
где φ_0 – квантовый выход Л. в отсутствие тушителя, K – константа тушения. Различают статич. и динамич. тушение Л. Первое обусловлено образованием в осн. электронном состоянии нелюминесцирующих мол. комплексов и не сопровождается изменением времени затухания Л.; при этом K примерно равно константе равновесия комплексообразования (при близких значениях коэф. поглощения комплекса и люминофора на длине волны возбуждения). Второе вызывается взаимод. возбужденных молекул с др. молекулами и сопровождается пропорциональным уменьшением времени затухания ($\tau_0/\tau = \varphi_0/\varphi$); в этом случае $K = k_Q\tau_0$, где k_Q – константа скорости такого взаимод., τ_0 – время затухания Л. в отсутствие тушителя.

О применении Л. в технике и аналит. химии см. *Люминофоры, Люминесцентный анализ.*

Лит. Паркер С., Фотолюминесценция растворов, пер. с англ., М., 1972, Лакович Дж. Р., Принципы флуоресцентной спектроскопии, пер. с англ., М., 1986, Modern fluorescence spectroscopy, ed. by E. L. Wehry, v. 1-2, L., 1976

М. Г. Кузьмин

ЛЮМИНО́Л (5-амино-1,2,3,4-тетрагидро-1,4-фталазиндион, гидразид 3-аминофталевой к-ты, H_2L), мол. м. 177,11; бесцв. или желтые кристаллы; т. пл. > 300 °С. Плохо раств. в воде ($8 \cdot 10^{-4}$ М при 19 °С). В зависимости от pH р-ра может существовать в виде H_3L^+ ($K_b = 2 \cdot 10^{-13}$), H_2L ($K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-7}$) и HL^- ($K_2 = 6{,}9 \times 10^{-15}$). В кислых и нейтральных средах при облучении УФ светом наблюдается флуоресценция, в щелочной среде в присут. окислителей – голубая хемилюминесценция ($\lambda_{возб}$ 350, $\lambda_{макс}$ 450). Получают из 3-нитрофталевой к-ты. Л. – хемилюминесцентный индикатор при кислотно-основном, окислит.-восстановит. (броматометрия и др.) и комплексонометрич. титровании. Применяют для хемилюминесцентного определения микроколичеств H_2O_2 и ее своб. радикалов, $K_3[Fe(CN)_6]$, $S_2O_8^-$, ClO^-, MnO_4^-, Cl_2, Br_2, гемоглобина; Cu(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II), Ag(I), Tl(IV), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Ce(IV), V(V), Cr(III), Sb(V), платиновых металлов; 8-гидроксихинолина, нитробензола и др. Пределы обнаружения, напр., для Cu(II) 0,025 мкг/мл, для Co(II) 0,005 мкг/мл. Перспективен как электрохемилюминесцентный реагент



А. Т. Пилипенко

ЛЮМИНОМЕТРИ́ЧЕСКОЕ ЧИСЛО́ (от лат. lumen, род. падеж luminis – свет и греч. metréō – измеряю), показатель теплового излучения пламени при сгорании реактивного топлива. При определении Л. ч. сравнивают т-ры продуктов сгорания исследуемого топлива и эталонов (тетралина и изооктана) при одинаковом уровне излучения пламени этих топлив в зелено-желтой полосе видимого спектра (280–700 нм). Т-ру продуктов сгорания над пламенем топлив измеряют при интенсивности их свечения, равной интенсивности свечения пламени тетралина в точке дымления. При этом Л. ч. $= (\Delta t_т - \Delta t_{тр})/(\Delta t_{из} - \Delta t_{тр})$, где $\Delta t_т$, $\Delta t_{тр}$, $\Delta t_{из}$ – разность между т-рой газов над пламенем топлива,

тетралина, изооктана и т-рой воздуха, поступающего к горелке (в °С) Л ч. определяют на спец. приборе, состоящем из оптич системы определения точки дымления (высоты некоптящего пламени), системы оценки яркости пламени, термопар и стандартной фитильной лампы, в к-рой сгорает исследуемое топливо.

Л. ч. разл. типов реактивных топлив изменяется в пределах от 46 до 70 и характеризует качество сгорания топлива: чем Л.ч. больше, тем меньше интенсивность излучения пламени, т-ра стенок камеры сгорания газотурбинного двигателя и вероятность их коробления и прогара.

Лит Химмотология в гражданской авиации Справочник, М., 1983, Гуреев А А, Серегин Е П, Азев В С, Классификационные методы испытаний нефтяных топлив, М, 1984

В Г Спиркин

ЛЮМИНОФО́РЫ (от лат. lumen, род. падеж luminis свет и греч. phorós – несущий), синтетич. в-ва, способные преобразовывать разл. виды энергии в световую – люминесцировать. По типу возбуждения подразделяются на фото-, катодо-, электро-, рентгено-, радио-, хемилюминофоры и др. (см. также *Люминесценция, Хемилюминесценция*).

Неорганические Л. (фосфо́ры). Их свечение м. б. обусловлено как св-вами в-ва основы, так и наличием примесей – активаторов, к-рые образуют в осн. в-ве центры свечения, соактиватора и сенсибилизатора. Концентрация активатора обычно составляет 10^{-1}–10^{-3}%. Существуют самоактивир. Л., не содержащие активаторов, напр. $CaWO_4$.

Л. обозначают ф-лой основы с указанием активатора и сенсибилизатора, часто соактиватора, напр. ZnS:Ag, Ni; в-во после знака «:» – активатор, соактиватор или сенсибилизатор. Большинство неорг. Л. имеет кристаллич. структуру и относятся к *кристаллофосфорам*.

Требования к Л. – яркость и цвет свечения, длительность послесвечения, дисперсность, термостойкость и др. – определяются параметрами устройств, в к-рых их применяют.

Л. обычно используют в виде относительно тонких поликристаллич. слоев (1–100 мкм), наносимых на внутр. пов-сть светящихся экранов электровакуумных приборов. Состав нек-рых фото- и катодолюминофоров и области их применения представлены в таблице.

Фотолюминофоры возбуждаются оптич. излучением в диапазоне от вакуумной УФ до ближней ИК области. Наиб. широкое применение фотолюминофоры находят в люминесцентных лампах низкого давления. В лампах для общего освещения используют галофосфат Ca – $3[Ca_3(PO_4)_2]\cdot Ca(Cl, F)_2$:Sb, Mn, в лампах высокого давления с исправленной цветопередачей – смеси на основе фосфатов и силикатов, излучающие в синей, зеленой и красной областях спектра. Свечение возбуждается резонансной линией Hg с $\lambda = 253{,}7$ нм. Световая отдача (отношение светового потока лампы к мощности) ламп с галофосфатным Л составляет 85 Лм/Вт, ламп со смесями – от 50 до 60 Лм/Вт. Созданы лампы «нового поколения» с Л. на основе РЗЭ (алюминаты, фосфаты и др.), сочетающие высокую светоотдачу (~ 95 Лм/Вт) с высоким качеством цветопередачи. Фотолюминофоры применяют для исправления цветности ламп высокого давления, ламп, излучающих в УФ области, и т. д. (см. табл.)

Катодолюминофоры возбуждаются пучком электронов, используются в экранах кинескопов, в электронных микроскопах, электроннолучевых и радиолокац. установках.

В кинескопах цветного изображения применяют Л. с синим ($\lambda_{макс}$ 455 нм), зеленым ($\lambda_{макс}$ 525 нм) и красным ($\lambda_{макс}$ 612 и 620 нм) цветом свечения. Их наносят на экран кинескопа в виде точек, расположенных треугольником, или чередующихся полос. Суммарный цвет изображения получается при сложении трех цветов свечения нанесенных Л. и зависит от соотношения их яркостей. Для получения хорошей цветопередачи цвет свечения исходных Л. должен быть по возможности более насыщенным, для чего поверхность «синего» Л. пигментируют $CoAl_2O_4$, а «красного» – Fe_2O_3.

Покрытие кинескопов черно-белого изображения состоит из смеси Л., имеющих синий и желто-зеленый ($\lambda_{макс}$ 560 нм)

НЕКОТОРЫЕ ФОТО- И КАТОДОЛЮМИНОФОРЫ

Вещество-основа	Активатор (сенсибилизатор)	Цвет свечения	Применение
		Фотолюминофоры	
$3[Ca_3(PO_4)_2]\ Ca(Cl, F)_2$	Sb Mn	Синий	Люминесцентные лампы низкого давления
$2BaO\ Ti O_2\ P_2O_5$		Синий	Люминесцентные
Zn_2SiO_4	Mn	Зеленый	лампы с улучшен-
$(Sr, Mg)_3(PO_4)_2$	Mn	Красный	ной цветопередачей
$(Zn, Ca)_3(PO_4)_2$	Sn (Tl)	То же	
$(Ca, Sr)_3(PO_4)_2$	Sn (Tl)	»	
$CaSiO_3$	Pb, Mn	»	
$BaMg_2Al_{16}O_{27}$	Eu	Синий	Люминесцентные
$(Sr, Ba)_4(PO_4)_2Cl_2$	Eu	То же	лампы с высокими
$(Ce, Tb)Mg\ Al_{11}O_{19}$	–	Зеленый	световой отдачей и цветопередачей
$(La, Gd)(PO_4)_2$	Ce (Tb)	То же	
Y_2O_3	Eu	Красный	
$(Zn, Ca)_3(Po_4)_2$	Sn	Красный	Люминесцентные
$(Sr, Mg)_3(PO_4)_2$	Sn	То же	лампы высокого
$(Y, P, V)O_4$	Eu	— » —	давления
$BaSi_2O_5$	Pb	—	
$Ca_3(PO_4)_2$	Ce	—	
$(Ca, Sr)_3(PO_4)_2$	Tl	—	Лампы с УФ излу-
$(Ca, Zn)_3(PO_4)_2$	Tl	—	чением
$(Ca, Mg)_3(PO_4)_2$	Tl	—	
		Катодолюминофоры	
ZnS	Ag	Синий	
ZnS CdS	Cu, Al	Зеленый	
ZnS	Cu, Au, Al	То же	Кинескопы цветного
Y_2O_3	Eu	Красный	и черно-белого
Y_2O_2S	Eu	То же	изображения
ZnS CdS	Ag	Желтый	
Y_2O_2S	Pr	Зеленый	
Y_2O_2S	Eu	Красный	
Y_2O_2S	Tb	Голубой	Проекц электронно-
Y_2O_2S	Tb	Зеленый	лучевые трубки
CaS	Ce	То же	
ZnS CdS	Cu, Al	Зеленый	
ZnS CdS	Cu, Al Ni	То же	Осциллографич., ин-
Zn_2SiO_4	Mn	»	дикаторные и нако-
Y_2O_2S	Tb	»	пит электронолу-
Zn_2O_2S	Tb	»	чевые приборы для
$(Y\ Gd)O_2S$	Tb, Pr	»	визуального на-
ZnS CdS	Cu, Al, I	Желтый	блюдения
ZnS	Cu, Ag	Зеленый	
ZnS ZnSe	Au, Al, Ga	Желто-зеле-	Осциллографич., ин-
		ный	дикаторные и дис-
$Zn_3(PO_4)_2$	Mn	Красный	плейные электрон-
Zn_2SiO_4	Mn, As	Зеленый	нолучевые приборы
$KMgF_3$	Zn, Mn	Оранжевый	с длит послесвече
$(Mg, Cd)F_2$	Mn	То же	нием и низкой час-
ZnS CdS	Cu	Желто-зеле-	тотой регенерации
		ный	изображения
Y_2O_2S	Tb	Голубой	
ZnS	Ag, Cl	То же	
CdS	Ag	Красный	
Y_2SiO_5	Ce	Синий	Электронолучевые
ZnS	Ag, Cl	То же	приборы с корот-
Y_2O_2S	Tb, Gd, Dy	Голубой	ким послесвечени-
$Y_3Al_5O_{12}$	Ce	Зеленый	ем с регистрацией
$Gd_3Al_5O_{12}$	Ce	Оранжево-	излучения инстру-
		красный	ментальными ме-
ZnO ZnSi		Зеленый	тодами
ZnS	Cu, Ni	Синий	Электронолучевые

Продолжение табл

Вещество-основа	Активатор (сенсибилизатор)	Цвет свечения	Применение
ZnS CdS	Ag	Желто-зеленый	приборы с высокой разрешающей способностью экранов
Y_2O_2S + ZnS CdS	Eu Cu	Зеленый * Красный **	Электроинолучевые приборы с регулируемыми светотехи параметрами экранов
Y_2O_2S + ZnS	Tb Cu	Зеленый * Белый ***	
Y_2O_2S	Eu, Nb, Ca	Красный	Электроннолучевые приборы с нелинейной зависимостью яркости свечения экрана от плотности тока
LaO_2S	Tb, Pr, Ca	Зеленый	
ZnS CdS	Cu, Co, Ni, Al	То же	
ZnS	Te, Mn	Красный	
ZnS	Ag, Co	Синий	
ZnS	Cl + ZnO	Синий	Низковольтовые ламповые индикаторы
ZnO Zn	—	Зеленый	
ZnS CdS	Ag + In_2O_3	То же	
ZnS CdS	Ag + In_2O_3	Желтый	
ZnS	Au, Al + In_2O_3	То же	

* При напряжении 6 кВ ** При напряжении 14 кВ *** При напряжении 12 кВ

цвет свечения, обеспечивающих в целом белый свет свечения кинескопа. Для повышения контрастности используют пигментирование «синего» Л. красителем.

Электролюминофоры возбуждаются переменным или постоянным электрич. полем. Наиб. распространенные электролюминофоры – ZnS:Cu и Zn(Cd)S(Se).Cu. В зависимости от введенного дополнительно к Cu соактиватора (Cl, Al, Br, Ca или Mn) получают Л., обладающие голубым, зеленым, желтым, оранжевым и красным цветом свечения.

Рентгенолюминофоры возбуждаются рентгеновскими лучами; применяются при рентгенологич. обследованиях человека и в пром. дефектоскопии. Л. $CaWO_4$ нашел применение в мед. экранах, пром. рентгенографии с использованием малосеребряных материалов и дефектоскопии при высоких напряжениях. В разл типах мед. рентгенологич. экранов применяют также $BaSO_4$:Pb; (Sr,Ba)SO_4:Eu; BaF,Cl:Eu; $Ba_3(PO_4)_2$:Eu; LaOBr:Tb,Yb; ZnS:Ag; ZnS·CdS:Ag; CsI:Tl.

Радиолюминофоры возбуждаются радиоактивным излучением; применяются для дозиметрии и радиометрии. При дозиметрии обычно используют св-во нек-рых Л. высвечивать при повышении т-ры энергию, запасенную при возбуждении. Для дозиметрии γ- и рентгеновского излучения применяют LiF:Mg,Ti и MgB_4O_7:Dy, для быстрых нейтронов – CaS.Na, Bi, Zn; для α-радиометрии – ZnS:Ag.

Среди неорг. Л. большое практич. применение находят также люминесцирующие стекла. Их получают при варке стекла, добавляя в шихту активаторы, чаще соли РЗЭ или актиноиды. Стекла обладают хорошей оптич. прозрачностью и могут применяться в качестве *лазерных материалов*, а также визуализаторов изображения

Органические Л. (люминоры, органолюминофоры). Их свечение обусловлено хим. строением орг. соед. и сохраняется в разл. агрегатных состояниях По хим. строению различают след. орг. Л.: ароматич. углеводороды или их производные (полифенильные углеводороды, углеводороды с конденсированными ароматич. ядрами или арилэтиленовой и арилацетиленовой группировками), 5- и 6-членные гетероциклы и их производные, соед. с карбонильными группами; к орг Л. относят также комплексы металлов с орг. лигандами.

Орг. фотолюминофоры применяют в качестве флуоресцентных красок, свечение к-рых вызывается УФ и коротковолновым видимым излучением. Пигменты красок представляют собой твердые р-ры орг. Л. или их смесей с красителями в разл. смолах (чаще всего в составе карбамидо- и меламиноформальдегидных смол, модифицированных одно- и многоатомными спиртами или арилсульфамидами). Для получения желтого цвета используют обычно 3-метоксибензантрон, голубого – арилэтиленовые замещенные 2,5-диарилоксазолов, оранжевого – смесь 3-метоксибензантрона с родаминами С и 6Ж.

Нек-рые орг. Л. применяют для окрашивания пластмасс и сиитетич. волокон, оптич. отбеливания тканей, бумаги, натуральных и искусств. волокон и разл. покрытий. Так, для окрашивания сополимеров винилхлорида применяют родамин С (красный цвет), 2,2′-дигидрокси-1,1′-нафтальазин (желтый), смесь 2,2′-дигидрокси-1,1′-нафтальазина с фталоцианином меди (зеленый), производные пиримидинантрона (красно-оранжевый), для окрашивания полистирола в оранжево-красные окраски – нафтоиленбензилимидазолы и его замещенные

При оптич. отбеливании Л., поглощая свет в ближней УФ-области, флуоресцируют в фиолетовой ($\lambda_{макс}$ 415–429 нм), синей (430 440 нм) или зелено-синей (441–466 нм) частях видимой области спектра. Оптич. наложение их флуоресценции и желтых лучей, отраженных отбеливаемым материалом, вызывает ощущение белизны. При оптич. отбеливании используют производные стильбена, кумарина, пиразолина, нафталимида, бензоксазола и др.

Орг. Л., способные испускать свет под действием радиоактивных излучений, применяют в качестве сцинтилляторов. Существуют моиокристаллич. (антрацен, тетрацен, пирен, карбазол, арилзамещенные этилена и оксазола), жидкие (полифенильные углеводороды, 2,5-диарилзамещенные оксазола) и пластмассовые орг. сцинцилляторы. Последние представляют собой твердые р-ры жидких сцинцилляторов в полимерных основах (полистироле, поливинилксилоле).

Многие орг. Л.-активные среды жидкостных лазеров, напр. цианиновые, полиметиленовые и др. красители, *люминесцентные индикаторы*. Кроме того, орг. Л. применяют в люминесцентной дефектоскопии и аналит. химии (см. *Люминесцентный анализ*), а также в мол. биологии и медицине (флуоресцеин, акридин и др.) в качестве меток или зондов (см., напр., *Липидные зонды*).

О хеминолюминофорах см. *Хемилюминесценция*.

Лит Гугель Б М, Люминофоры для электровакуумной промышленности, М, 1967, Неорганические люминофоры, М, 1975, Кариаухов В Н, Люминесцентный спектральный анализ клетки, М, 1978; Красовицкий Б М., Болотин Б М, Органические люминофоры, 2 изд., М, 1984, Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания «Синтез, свойства, исследования, технология и применение люминофоров», ч 1-2, Ставрополь, 1985 *И Ф Голубев*

ЛЮТЕИНИЗИРУЮЩИЙ ГОРМОН (лютропин), гормон гипофиза. Представляет собой гликопротеин, молекула к-рого построена из 2 субъединиц – α (содержит 89–96 аминокислотных остатков) и β (115–119 аминокислотных остатков), нековалентно связаниых друг с другом; мол. м. ок. 30 тыс. Число аминокислотиых остатков в субъединицах колеблется гл. обр. в зависимости от видовой принадлежности гормона. Для субъединиц Л. г. характерно высокое содержание остатков пролина и дисульфидных связей между остатками цистеина. В β-цепи N-концевой аминокислотный остаток м. б. ацилирован по аминогруппе. Известна первичная структура α- и β-полипептидных цепей у Л. г. человека и неск. видов животных. Олигосахаридные цепи в Л. г. (их мол. м. составляет 16% от мол м. всей молекулы) присоединены к аспарагину с помощью N-гликозидных связей, причем α-субъединица содержит 2 олигосахаридные цепи, β – одну. В их состав входят L-фукоза, D-галактоза, D-манноза, N-ацетилглюкозамин и N-ацетилгалактозамин.

α-Субъединицы Л. г., тиреотропного и фолликулостимулирующего гормонов одной видовой принадлежности отличаются лишь строением углеводиого компонента. Специфичность биол. действия трех гормонов целиком опре-

деляется их β-субъединицами, к-рые у разных гормонов имеют разл структуру

Видовые различия в строении Л г относительно немногочисленны Изолированные α- и β субъединицы не обладают биол активностью Дегликозилированный Л г значительно теряет биол активность и проявляет св-ва физиол антагониста нативного гормона

Биосинтез Л г осуществляется из α- и β-субъединиц, к рые образуются раздельно из соответствующих высокомол белков-предшественников, аминокислотная последовательность к-рых кодируется разл генами Образование «зрелых» полипептидных цепей происходит в результате специфич протеолитич расщепления белков-предшественников

У женских особей Л г стимулирует овуляцию, разрыв фолликула с освобождением яйцеклетки и формирование желтого тела а также секрецию прогестерона В мужском организме Л г стимулирует ф-цию интерстициальных клеток семенников, в т ч секрецию ими мужского полового гормона тестостерона Снижение секреции Л г приводит к нарушению детородной ф-ции и бесплодию Л г выделяют из гипофизов животных и человека

Лит Панков Ю А в кн Биохимия гормонов и гормональной регуляции М 1976 с 44 93 Панков Ю А Карасев В С «Биохимия» 1984 т 49 в 1 с 111 26 там же 1984 т 49 в 6 с 1004 18 Pierce J G Parsons T F «Ann Rev Biochem», 1981 v 50 p 465 95

А А Булатов

ЛЮТЕЦИЙ (от лат Lutetia Parisiorum, или Lutetia – Лютеция, назв главного города галльского племени парижиев, совр Париж, лат Lutetium) Lu, хим элемент III гр периодич системы, ат н 71, ат м 174,967, относится к *редкоземельным элементам* (иттриевая подгруппа лантаноидов) Прир Л состоит из двух изотопов ^{175}Lu (97,40%) и ^{176}Lu (2,6%), ^{176}Lu радиоактивен ($T_{1/2}$ 2,4 10^{10} лет) Конфигурация внеш электронной оболочки $4f^{14}5s^25p^65d^16s^2$, степень окисления +3, энергия ионизации при последоват переходе от Lu^0 к Lu^{3+} составляет 5,4259, 13,9 и 20,9596 эВ, атомный радиус 0,174 нм, ионный радиус (в скобках указаны координац числа) Lu^{3+} 0,100 нм (6), 0,112 нм (8), 0,117 нм (9)

Л – редкий элемент, его содержание в земной коре менее 8 10^{-5}% по массе, в морской воде 1,2 10^{-6} мг/л Вместе с др РЗЭ содержится в ксенотиме, фергюсоните, эвксените и др иттриевых минералах Осн пром минералы – ксенотим, эвксенит, бастнезит

Л – металл серебристо-белого цвета с гексагон решеткой типа Mg, a = 0,35031 нм, c = 0,55509 нм, z = 2, пространств группа $P6_3/mmc$ Т пл ок 1660 °С, т кип ок 3410 °С, рентгеновская плотн 9,849 г/см^3, C_p^0 26,5 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 19 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ ок 350 кДж/моль, S^0_{298} 51,1 Дж/(моль К), давление пара 3,18 Па (1727 °С), температурный коэф линейного расширения 1,25 10^{-6} К$^{-1}$, ρ 6,8 × × 10^{-7} Ом м, коэф Пуассона 0,233 Легко поддается мех обработке

На воздухе Л покрывается плотной устойчивой оксидной пленкой, при нагр до 400 °С окисляется При повыш т-рах взаимод с галогенами, S и др неметаллами Реагирует с минер к тами

Ниже приводятся сведения о наиб важных соед Л

Оксид (сесквиоксид) Lu_2O_3 бесцв кристаллы с кубич решеткой (a = 1,039 нм z = 16, пространств группа $Ia3$), плотн 9 424 г/см^3 Кубич модификация переходит в моноклинную (a = 1,370 нм b = 0,3410 нм, c = 0,8425 нм, β = = 100,22°, z = 6, пространств группа $C2/m$), плотн 10,16 г/см^3 Т пл ок 2450 С, C_p^0 101,8 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ −1878,2 кДж/моль, S^0_{298} 110 Дж/(моль К) Получают оксид термич разложением нитрата, оксалата или др соед Л выше 800 °С Компонент жаропрочной керамики

Трифторид LuF_3 бесцв кристаллы с ромбич решеткой (a = 0,6145 нм, b = 0,6761 нм, c = 0,4472 нм, z = 4, пространств группа $Pnma$), при 957 °С переходит в тригон модификацию, т пл 1184 °С, т кип ок 2230 °С, плотн 8,29 г/см^3, C_p^0 87,9 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ −1673,6 кДж/моль, S^0_{298} 96,2 Дж/(моль К) не раств в воде, образует кристалло гидраты Получают осаждением из водных р-ров солей Л при действии фтористоводородной к-ты, м б также получен взаимод Lu_2O_3 с газообразным HF, F_2 или NH_4HF_2, термич разложением фтораммонийных комплексов при 400–500 °С и др Используют для получения металлич Л, фторидных лазерных материалов

Гидроксид $Lu(OH)_3$ получают гидролизом водораст воримых солей Л щелочами (pH начала осаждения ~ 6)

Водорастворимые соли Л – хлорид, нитрат, ацетат, перхлорат, сульфат – при упаривании их р-ров выделяются в форме кристаллогидратов Соли Л по сравнению с солями др лантаноидов наиб склонны к гидролизу Плохорастворимые соли Л оксалат, фосфат, фторид, карбонат Для выделения Lu(III) из р-ра обычно используют осаждение оксалата (pH 3 4) Л – наиб сильный после Sc комплексообразователь среди РЗЭ Образует гидроксокомплексы состава $M^I_3[Lu(OH)_6]$, известные еще только для Yb и Sc

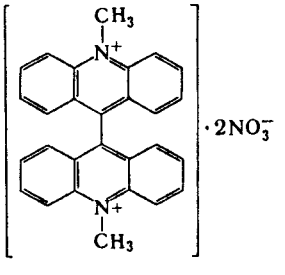
При переработке смеси РЗЭ, выделенной из минералов, Л выделяется с фракцией тяжелых РЗЭ Отделяют Л от др РЗЭ методами экстракции и ионного обмена Металлич Л получают восстановлением LuF_3 кальцием

Л открыл в 1907 Ж Урбен

Лит см при ст *Редкоземельные элементы*

Л И Мартыненко С Д Моисеев Ю М Киселев

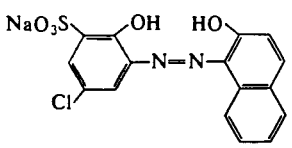
ЛЮЦИГЕНИН (динитрат 10 10 -диметил-9,9 -биакридиния, Lc), мол м 512,51, золотисто-желтые кристаллы, т пл 330 °С, хорошо раств в воде, плохо – в этаноле В кислой и нейтральной средах при облучении УФ светом наблюдается зеленая флуоресценция, в щелочной среде в присут H_2O_2 или разл восстановителей (S^{2-}, SO_3^{2-} SnO_2^{2-}, гидразин, гидрохинон, гидроксиламин, Cr(II) и др) под действием O_2 возникает яркая хемилюминесценция зеленовато-голубого цвета ($\lambda_{возб}$ 360, $\lambda_{макс}$ 510) Хемилюминесцентный индикатор при кислотно-основном (pH 8,5–9), окислит восстановит и трилонометрич титровании, адсорбц индикатор в аргентометрии Реагент для хемилюминесцентного определения микроколичеств Ag(I), Pb(II), Os(VIII), Th(IV), Mn(II), Bi(III), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), аскорбиновой к-ты и др Перспективен как электрохемилюминесцентный реагент



А Т Пилипенко

М

МАГНЕЗО́НЫ, группа реагентов для определения металлов; содержат азогруппу. Магнезон XC [натриевая соль 2-гидрокси-5-хлор-3-(2-гидрокси-1-нафтилазо)бензолсульфокислоты, магнезон ИРЕА]; кирпично-красные кристаллы; раств. в воде, спиртах, ацетоне. Реагент для спектрофотометрич. определения в водно-ацетоновой среде Mg при 610 нм и pH 10 (комплекс ярко-красиого цвета), Zn при 620 нм и pH 9–10 (переход окраски от синей к фиолетовой), Cu при 560 нм и pH 2 ($\lambda_{макс}$ комплекса соотв. 530, 550 н 540 им; ε комплекса соотв. $1{,}96\cdot10^4$, $1{,}3\cdot10^4$ и $2{,}2\times10^4$), Mo при 560–580 им в водной H_2SO_4 ($\lambda_{макс}$ комплекса 465 нм); пределы обнаружения ~ 12 мкг в 5 мл р-ра. Металлохромный индикатор для титриметрич. определения Mg при pH 10–11, Ca и Cd при pH 11,5, Sr и Ba при pH 12,5 (переход окраски от красной к синей).



Магнезон I [4-(*n*-нитрофенилазо)резорцин]; темно-красные кристаллы; т. пл. 195–200 °C (с разл.); не раств. в воде, плохо – в этаноле, ацетоне, толуоле, CH_3COOH, раств. в щелочах. Кислотно-основной индикатор (при pH 11,5–13,2 переход окраски от лимонно-желтой к темно-сиреневой); реагент для обнаружения Mg (по способу адсорбции); предел обнаружения 0,5 мкг в 1 капле р-ра. Применяется также для получения индикаторных бумаг.

Для обнаружения Mg используют также магнезон II [4-(*n*-нитрофенилазо)-1-нафтол]; оранжево-красные кристаллы, т. пл. 270–275 °C (с разл.); предел обнаружения 0,5 мкг Mg в 1 капле р-ра.

Лит Никитина Е И., Андрианова Н Н., в кн. Физико-химические методы анализа металлов и сплавов Материалы научно-технической конференции, М., 1969, с 54–64, Труды Новочеркасского политехнического института, в 220, Новочеркасск, 1969, с. 108, Химические реактивы и препараты, М., 1969 (Труды ИРЕА, в 31), то же, М., 1973 (там же, в 35); «Заводская лаборатория», 1971, т 37, № 1, с. 28-29; 1973, т 39, № 4, с. 409

Т В. Чернышова

МАГНЕТОХИ́МИЯ, раздел физ. химии, изучающий зависимость между магн. св-вами в-ва и его хим. строением, а также влияние магн. поля на реакц. способность хим. соединений.

Магн. св-ва большинства в-в характеризуются магн. восприимчивостью, к-рая для диа- и парамагнетиков равна отношению споитанной намагниченности к напряженности внеш. поля и для сильномагнитных в-в зависит от напряженности поля (см. *Магнитная восприимчивость, Магнитный момент*). Первыми объектами М. были диамагнитные орг. в-ва. Как показал П. Паскаль, для этих соед. значения молярной магн. восприимчивости $\chi_м$, усредненные по всем направлениям и отнесенные к одной молекуле, подчиняются принципу аддитивности по атомам и хим. связям, напр. $\chi_м = n_A\chi_A + \lambda$, где n_A – число атомов с восприимчивостью χ_A, λ – поправка, зависящая от природы связей между атомами. Аддитивный подход был разработан также для неорг. диамагнитных ионных кристаллов. В настоящее время развивается аддитивиая схема и для анизотропии магн. восприимчивости, к-рая обладает по сравнению с усредненным значением гораздо бо́льшей чувствительностью к взаимной ориентации функц. групп, внутри- и межмол. взаимодействиям. Сравнение эксперим. значений магн. восприимчивости (или зависящих от нее св-в) с аддитивно вычисленными значениями используют для установления хим. строения молекул, изучения взаимного влияния атомов или ионов, исследования сольватации и комплексообразования, в конформац. анализе. Так, выявление аномально больших значеиий маги. восприимчивости, характерных только для ароматич. соед., является широко применяемым критерием ароматичиости.

Для парамагнитных в-в обычно сопоставляют эффективный (экспериментальиый) магн. момент $\mu_{эфф}$, равный $(\chi_{пара}\cdot T)^{1/2}$ (T – абс. т-ра), с теоретич. значением, зависящим в общем случае от g-фактора и квантовых чисел молекулы, или анализируют не зависящий от т-ры парамагнетизм.

Совр. М. парамагнитиых частиц основывается на трудах Х. Бете (1929) и Дж. Ваи Флека (1933), приведших к созданию *кристаллического поля теории* и *поля лигандов теории*. Согласно этим представлениям, парамагнетизм молекул, напр. координационных соед., определяется числом неспареииых электроиов, симметрией и силой кристаллич. поля (поля лигаидов). По величиие $\mu_{эфф}$ и его температурной зависимости можно судить о степени окисления металла, природе внутрикомплексных и межионных взаимод., пространств. структуре и симметрии координац. сферы. Так, магн. моменты ионов РЗЭ практически не зависят от окружения, поскольку поле лигаидов слабо влияет на магн. момеит, определяемый внутр. 4*f*-электронами. Иная картина наблюдается для ряда 3*d*-ионов переходных металлов, для к-рых $\mu_{эфф}$ редко достигает суммы спинового и орбитальиого магн. моментов вследствие того, что орбитальный маги. момент иона полиостью или частично подавляется кристаллич. полем. В иек-рых ионах, иапр. CrO_4^{2-}, при отсутствии неспареииых электроиов преобладает парамагнетизм, к-рый не зависит от т-ры. Он обусловлен тем, что волиовая ф-ция основного состояиия иона в магн. поле включает слагаемые, отвечающие более высоким по энергии и обладающим магн. моментом возбужденным состояниям этого иона в отсутствие поля. В молекулах, содержащих более одиого парамагнитного иона (типа кластеров), отклонения $\mu_{эфф}$ от значений, ожидаемых для миогоядерных соед., и вид температуриой зависимости $\mu_{эфф}$ указывают, как правило, иа проявление обмеиных взаимод. ферро- или антиферромагнитиого типа между парамагнитными ионами. Из-за этого, напр., димер $Cu_2(OCOCH_3)_4\cdot2H_2O$ при низких т-рах диамагнитеи, а выше комнатиой парамагнитен. Возможны и косвеиные межмол. обменные взаимодействия Так, $\mu_{эфф}$ Os(IV) в кристаллич. K_2OsCl_6 равен 1,44 магнетона Бора, а в р-ре из-за умеиьшеиия антиферромагнитного обменного взаимод. между ионами Os(IV) $\mu_{эфф}$ возрастает до 1,94 магиетона Бора. Маги. св-ва комплексов часто определяются симметрией координац. сферы; так, квадратные комплексы Ni(II) диамагнитны, а тетраэдрические парамагнитны.

Благодаря тому что парамагиитная восприимчивость значительно превосходит диамагиитную, методы М. используются также для обиаружеиия следов ферромагнитных примесей, недоступиых для определения др. методами. В рамках магнетохим. подхода нек-рые хим. и биохим. процессы объясняются изменением числа неспаренных электронов. Перспективными направлениями М. являются исследования непосредств. влияния магн. поля на смещение хим. равновесия, кинетику и механизм хим. р-ций, в т. ч. гетерогенных (см. *Ионы в газах, Магнитно-спиновые эффекты*). К М. примыкают исследования магн. резонанса (ЯМР, ЭПР и др.), направленные на выявления связи между магн. св-вами и хим. строением молекул

Лит Калинников В Т., Ракитин Ю А., Введение в магнетохимию, М., 1980, Зеленцов В В, Богданов А П., Магнетохимия координационных соединений, М., 1982 (ротапринт), Карлин Р, Магнетохимия, пер с англ., М., 1989, Вульфсон С Г., «Успехи химии», т 47, 1988, № 10, с 1622-42

С Г Вульфсон В В Зеленцов

МА́ГНИЕВЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, содержат в качестве осн. питат. элемента Mg. Последний необходим растениям в течение всей жизни, особенно в начале их развития и в

период плодоношения Этот элемент входит в состав хлорофилла, фитина (Mg-соль гексафосфорнокислого эфира инозита) и пектинов (Ca-, Mg-соли полисахаридов, состоящих из остатков галактуроновой к-ты), активирует мн ферменты, стимулирует поступление фосфора из почвы и его усвоение растит организмами, обеспечивает (вместе с Ca и Mn) стабильность в клетках структуры хромосом и коллоидных систем, повышает защитные р-ции, напр засухоустойчивость При недостатке Mg в с -х культурах (менее 0,2% MgO на сухую массу) усиливается активность пероксидазы, снижается содержание аскорбиновой к-ты и глюкозы, это вызывает т наз магниевое голодание – хлороз и мраморность листьев

В качестве М у используют (непосредственно или после переработки) прир магнийсодержащее сырье карбонаты и силикаты Mg, его соли, встречающиеся в калийных и борных рудах, и соли, получаемые из морских вод и соленых озер Кроме того, Mg входит в состав сложных (азот-, калий- и фосформагниевых), смешанных и др удобрений, а также отходов пром-сти, напр металлургии (см *Известковые удобрения*)

Наиб распространены доломитовая мука $MgCO_3 \times \times CaCO_3$ (18–20% MgO), доломитовая мука + аммиачная селитра (мех смесь 1 1, 10% MgO), полуобожженный доломит MgO $CaCO_3$ (27% MgO), дунитовая мука Mg_2SiO_4 (47% MgO), серпентинитовая мука $Mg_3H_4Si_2O_9$ (до 45% MgO, осн минерал – серпентин), вермикулит, или гидрослюда (14–30% MgO), жженая магнезия (не менее 89% MgO), эпсомит, или сульфат магния $MgSO_4\ 7H_2O$ (13,7% MgO), аммошенит $(NH_4)_2SO_4\ MgSO_4\ 6H_2O$ (не менее 10% MgO), магниевый плавленый фосфат $\alpha Ca_3(PO_4)_2\ MgSiO_3$ (12% MgO), техн магнийаммонийфосфат $MgNH_4PO_4\ H_2O$ (45,5–48,06% MgO), калийно-магниевый концентрат $K_2SO_4\ 2MgSO_4$ (содержит 9% MgO), калимагнезия $K_2SO_4\ MgSO_4\ 6H_2O$ (8–10% MgO), полигалит $K_2SO_4\ MgSO_4\ 2CaSO_4\ 2H_2O$ (5% MgO), карналлит $KCl\ MgCl_2\ 6H_2O$ (14% MgO), каинит $KCl\ MgSO_4\ 3H_2O$ (10% MgO), борат магния $Mg_3(BO_3)_2$ (19% MgO)

М у применяют на кислых супесчаных дерново-подзолистых, а также на красноземных и торфяно-болотных почвах для предпосевного внесения (или при обнаружении признаков магниевого голодания) под картофель, сахарную свеклу, рожь, овес, гречиху, бобовые, кукурузу, коноплю, просо, чай, цитрусовые и др Дозы внесения в СССР 30–60 кг/га (в пересчете на MgO) Использование М у можно совмещать с известкованием почвы или с внесением в нее др удобрений Применение М у обеспечивает увеличение урожайности с -х культур, а также способствует повышению содержания крахмала в картофеле, сахара в сахарной свекле, витаминов в овощах, протеина в зеленой массе кукурузы и др , а также всхожести семян и т д

Лит Уманянц Т П Словарь-справочник по удобрениям, М , 1972 Справочная книга по химизации сельского хозяйства, 2 изд , М , 1980, с 144 49, Шкляев Ю Н , Магний в жизни растений, М , 1981 Артюшин А М , Державин Л М , Краткий справочник по удобрениям, 2 изд , М 1984 с 35 39 44

М С Бурова

МАГНИЙ (Magnesium) Mg, хим элемент II гр периодич системы, ат н 12, ат м 24,305, относится к *щелочноземельным элементам* Прир М состоит из трех стабильных изотопов ^{24}Mg (78,60%), ^{25}Mg (10,11%) и ^{26}Mg (11,29%) Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов для прир смеси изотопов $5{,}9\ 10^{-20}$ м^2 Конфигурация внеш электронной оболочки $3s^2$, степень окисления +2, очень редко +1, энергии ионизации $Mg^0 \rightarrow Mg^+ \rightarrow Mg^{2+}$ равны соотв 7,64607 и 15,0353 эВ, электроотрицательность по Полингу 1,2, сродство к электрону −0,22 эВ, атомный радиус 0,160 нм, ионные радиусы для Mg^{2+} (в скобках указаны координац числа) 0,071 нм (4), 0,08 нм (5), 0,086 нм (6), 0,103 нм (8)

Содержание М в земной коре 2,35% по массе Встречается в природе только в виде соединений Известно более 100 минералов, содержащих М , большинство из них – силикаты и алюмосиликаты, напр оливин $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, серпентин $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ и др Образуют залежи пром значения гл обр магиезит $MgCO_3$, доломит $MgCO_3 \times \times CaCO_3$, асбест, бишофит $MgCl_2\ 6H_2O$, карналлит $KCl\ MgCl_2\ 6H_2O$, кизерит $MgSO_4\ H_2O$, эпсомит $MgSO_4\ 7H_2O$, каинит $KCl\ MgSO_4\ 3H_2O$, астраханит $Na_2SO_4\ MgSO_4\ 4H_2O$ Запасы хлоридных калийно-магниевых солей сосредоточены в СССР, ГДР, ФРГ, Испании, США, карбонатных минералов – в ЧССР, СФРЮ, КНР, Австрии, Греции и др Миого М содержится в воде морей и океанов и в прир рассолах М всегда содержится в растениях, т к входит в состав молекулы хлорофилла

Свойства. М – серебристо-белый металл, кристаллич решетка гексагональная, $a = 0{,}3210$ нм, $c = 0{,}5200$ нм, $z = 2$, пространств группа $P6_3/mmc$ Т пл 650 °С, т кип 1105 °С, плотн 1,74 г/см^3 (20 °С), 1,54 г/см^3 (700 °С), C_p^0 24,90 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{пл}$ 8,5 кДж/моль (923 К), S^0_{298} 32,68 Дж/(моль К), ур-ния температуриой зависимости давления пара над твердым и жидким М соотв $\lg p$(мм рт ст) = $= 9{,}7124 - 7753{,}5/T - 2{,}453\ 10^{-4}T - 0{,}2293 \lg T$ (298–1390 К), $\lg p$(мм рт ст) = $16{,}7974 - 7844{,}2/T + 2{,}548\ 10^{-4}T - 2{,}7280 \lg T$ (407–1390 К), коэф линейного расширеиия $\alpha = 25{,}0\ 10^{-6} + 0{,}0188t\ °C^{-1}$ (0 – 550 °С), теплопроводность 155 Вт/(м К), ρ 4,49 10^{-8} Ом м, парамагнетик, магн восприимчивость $+0{,}5\ 10^{-6}$ М – сравнительно мягкий, пластичный и ковкий металл Его прочиость и твердость мнимальна для литых образцов и выше для прессованных и кованых, предел текучести 25–90 МПа, $\sigma_{раст}$ 120–200 МПа, твердость по Бринеллю 300–350 МПа, относит удлинение 8,0–11,5%

При обычных условиях пов-сть М защищена прочной пленкой *магния оксида* MgO, только при нагр на воздухе до ~600 °С происходит разрушение этой пленки и металл сгорает ослепительно белым пламенем с образоваиием MgO и нитрида Mg_3N_2 С холодной водой М не реагирует, из кипящей воды вытесняет H_2 и образует *магния гидроксид* $Mg(OH)_2$ Аналогичио реагирует с р-рами солей аммония С разб к-тами М интенсивно взаимод при комнатной т-ре, с конц H_2SO_4 и HNO_3 на холоду не реагирует Он также устойчив к действию HF и фтористоводородной к-ты в результате образования защитиой пленки MgF_2

При взаимод с галогенами М дает *магния галогениды* MgX_2 С водородом при 570 °С и давлении ~20 МПа в присут MgI_2 образует гидрид MgH_2 – серые кристаллы с решеткой типа рутила, плотн 1,45 г/см^3, устойчив на воздухе, медленио реагирует с водой, давая $Mg(OH)_2$ и H_2, разлагается на элементы выше 280 °С Гидрид М , полученный взаимод LiH с магнийалкилами, – бесцв твердое в-во, воспламеняется на воздухе, бурно реагирует с водой С N_2 при 780–800 °С М образует иитрид Mg_3N_2 – желтоватые кристаллы с кубич решеткой типа Mn_2O_3 (α-форма), плотн 2,71 г/см^3, $\Delta H^0_{обр}$ −461,3 кДж/моль, S^0_{298} 85 Дж/(моль К), при 550 °С переходит в β-форму, к-рая при 778 °С превращ в γ-модификацию, реагирует с водой с образованием $Mg(OH)_2$ и NH_3 Нитрид М получают также при пропускании сухого NH_3 над М при 600 °С

При иагр М с S, Se или Te образуются халькогениды MgS, MgSe, MgTe – бесцв кристаллы, гидролизуются водой Сульфид MgS – кристаллы с кубич решеткой, т пл ~2200 °С, плотн 2,86 г/см^3, C_p^0 45,6 Дж/(моль К), $\Delta H^0_{обр}$ −348 кДж/моль, S^0_{298} 50,3 Дж/(моль К), м б также получен при нагр М с H_2S При нагр М с В образуются бориды MgB_2, MgB_4, MgB_6, MgB_{12} – темно-коричневые твердые в-ва, MgB_2 медленно реагирует с водой и бурно с разб к-тами, давая бороводороды, более богатые бором бориды не взаимод с разб к-тами при комнатной т-ре С углеродом М образует карбиды MgC_2 и MgC_3, к-рые реагируют с водой, давая C_2H_2 и смеси углеводородов, в к-рых преобладает аллен C_3H_4 С кремнием образует силицид Mg_2Si (т пл 1102 °С), разлагающийся водой с выделением SiH_4 и др силанов С мн металлами М дает интерметаллиды М восстанавливает CO_2, B_2O_3, SiO_2, галогениды металлов до соответствующего элемента

Соли М (см , напр , *Магния карбонат, Магния перхлорат, Магния сульфат*) получают взаимод к-т или соответствую-

щих им оксидов с MgO, действием разб. к-т на металлич. М., обменными р-циями и др. Мн. соли хорошо раств. в воде с неизначит. гидролизом, образуют кристаллогидраты. В водных р-рах ион Mg^{2+} существует в виде аквакомплекса $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$. В неводных р-рителях (жидкий NH_3 и др.) ион Mg^{2+} образует комплекс с молекулами р-рителя; из таких р-ров обычно кристаллизуются сольваты солей М. В водной среде кристаллосольваты разрушаются с образованием аквакомплексов. При взаимод. щелочей с водными р-рами солей М. осаждается $Mg(OH)_2$.

Получение. Преобладающий пром. способ получения М.–электролиз расплава смеси безводных $MgCl_2$, KCl и NaCl. Для получения расплава используют обезвоженный карналлит или бишофит, а также $MgCl_2$, полученный хлорированием MgO или как отход при произ-ве Ti. Т-ра электролиза 700–720 °С, аноды графитовые, катоды стальные. Содержание $MgCl_2$ в расплаве 5–8%, при снижении концентрации до 4% уменьшается выход М. по току, при повышении концентрации $MgCl_2$ выше 8% увеличивается расход электроэнергии. Для обеспечения оптим. содержания $MgCl_2$ периодически отбирают часть отработанного электролита и добавляют свежий карналлит или $MgCl_2$. Жидкий М. всплывает на пов-сть электролита, откуда его отбирают вакуумным ковшом. Извлекаемый магниевый сырец содержит 0,1% примесей. Для очистки от неметаллич. примесей М переплавляют с флюсами–хлоридами или фторидами K, Ba, Na, Mg. Глубокую очистку осуществляют перегонкой в вакууме, зонной плавкой, электролитич. рафинированием. В результате получают М. чистотой 99.999%. Кроме М. при электролизе получают также Cl_2.

В термич. способах получения М. сырьем служит магиезит или доломит, из к-рых прокаливанием получают MgO. В ретортных или вращающихся печах с графитовыми или угольными нагревателями оксид восстанавливают до металла кремнием (силикотермич. способ) или CaC_2 (карбидотермич. способ) при 1280–1300 °С либо углеродом (карботермич. способ) при т-ре выше 2100 °С. В карботермич. способе ($MgO + C \rightleftarrows Mg + CO$) образующуюся смесь CO и паров М. быстро охлаждают при выходе из печи инертным газом для предотвращения обратной р-ции CO с М.

Определение. Качественно М. обнаруживают по осаждению двойной соли $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ либо гидроксихинолината $Mg(C_9H_6NO)_2 \cdot 2H_2O$, по образованию окрашенных соед. Mg^{2+}, напр. с титановым желтым, магнезоном I и II, хинализарином или дифенилкарбазидом, а также эмиссионным спектральным методом. Количественно М. определяют обычно комплексонометрически–титрованием р-ром натриевой соли этилендиаминтетрауксусной к-ты с использованием индикаторов (эриохрома черного Т или др.), а также титрованием избытка к-ты, пошедшей на растворение MgO, или щелочи, использованной для осаждения $Mg(OH)_2$. Его определяют также гравиметрически в виде $Mg_2P_2O_7$, образующегося при прокаливании $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, и в виде гидроксихинолиниата. Определяют также М спектрофотометрически с использованием магнезонов. Для определения очень малых кол-в М. используют методы химико-спектрального анализа, чувствительность к-рых достигает $1 \cdot 10^{-4}$% М. Применяют также методы атомно-абсорбц. анализа и фотометрии пламени.

Применение. Оси. область использования М.–произ-во *магния сплавов*. М. применяют также для легирования сплавов на основе Al и нек-рых др., для металлотермич. получения металлов (Ti, U, Zr, V и др.), для раскисления и десульфурации ряда металлов и сплавов, в синтезе *магнийорганических соединений* (напр., реактива Гриньяра). Смеси порошка М. с окислителями используют для приготовления осветит. и зажигат. составов.

Мировое произ-во М. 200 тыс. т/год (1980).

М. открыл в 1808 Г. Дэви.

Лит. Эйдензон М. А., Магний, М., 1969, Тихонов В. Н., Аналитическая химия магния, М., 1973, Иванов А. И., Ляндрес М. Б., Прокофьев О. В., Производство магния, М., 1979

С. И. Дракин, П. М. Чукуров

МАГНИЙОРГАНИ́ЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Mg—C. Осн. типы М.с.–R_2Mg, RMgX, где X = Hal, OR, SR, NRR′. Наиб. важны RMgHal (Hal = Cl, Br, I), наз. реактивами Гриньяра,–бесцв. кристаллы или вязкие жидкости состава Mg:R:Hal = 1:1:1; устойчивы до 100–150 °С. Получают и используют их гл. обр. в эфирном р-ре. Эфир полностью обычно не удаляется, и RMgHal, доведенные до постоянного веса в вакууме при 100 °С, представляют собой смесь $MgHal_2$ и $[R_2Mg]_n$; в твердом виде выделяются как комплексы с р-рителем состава 1:1 или 1:2. RMgHal, полученные в углеводородах, дают осадок $MgHal_2$ и р-римое металлоорг. в-во, к-рое в твердом виде отвечает составу R_3Mg_2Hal.

В р-ре RMgHal существует равновесие Шленка, смещенное влево: $2RMgHal \rightleftarrows MgHal_2 + R_2Mg$. Стехиометрич. смесь $MgHal_2$ и R_2Mg в эфире дает продукт, полностью идентичный RMgHal. Полагают, что в равновесии Шленка участвуют сольватир. комплексы, напр.:

$$R_2Mg \cdot 2ТГФ + MgHal_2 \cdot 4ТГФ \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2(RMgHal \cdot nТГФ) + mТГФ \ (n = 2, 3, m = 0 \text{–} 2)$$
$$R_2Mg \cdot 2(C_2H_5)_2O + MgHal_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2[RMgHal \cdot 2(C_2H_5)_2O]$$

В гексаметаполе (L) главная форма – RMgHal·2L с частично ионной связью Mg—C. В углеводородах RMgHal образуют структуры с мостиковыми атомами галогена, RMgF в эфире и ТГФ–димер с мостиковыми атомами F.

Соед. RMgHal разлагаются выше 100 °С по типу β-элиминирования, напр.: $2RCH_2CH_2MgHal \rightarrow 2RCH{=}CH_2 + MgH_2 + MgHal_2$. Окисление RMgHal первоначально приводит к ROOMgHal, затем образуются ROMgHal. При действии орг. соед. с активным атомом водорода RMgHal дают RH. Эту р-цию (при $R = CH_3$) используют для определения активного H в орг. соед. (см. *Церевитинова метод*). М.с. RMgHal разлагаются под действием воды и к-т, восстанавливаются H_2 при нагр. до RH, MgH_2 и $MgHal_2$. С галогенами образуют RHal и $MgHal_2$, с S (и послед. гидролизом) – RSH, с SO_2 – RSO_2MgHal_2, с CO_2 – соли карбоновых к-т. С солями др. металлов реагируют по схеме:

$$MX_n \cdot mA \xrightarrow{RMgHal} RMX_{n-1} \cdot mA \xrightarrow{RMgHal} R_2MX_{n-2} \cdot mA \rightarrow \ldots$$

(*A* – р-ритель). Это осн. метод синтеза металлоорг. соед. переходных и непереходных металлов с σ-связью металл–элемент. Р-ции способствуют более полярные р-рители.

В обычных условиях RMgHal не присоединяются к несопряженным алкенам и алкинам. При высоких т-ре и давлении RMgHal присоединяются к терминальным алкенам, сопряженным алкенам и алкиидам, что используют как стадию в орг. синтезе. О наиб. важных р-циях RMgHal с соед., содержащими связи C=O, C≡N, C=S и др., см. *Гриньяра реакция, Иоцича реакция*.

Соед. R_2Mg – бесцв. твердые в-ва, обычно разлагающиеся при нагр. без плавления, для нек-рых R_2Mg известны т-ры плавления. Плохо раств. в насыщ. углеводородах, лучше – в бензоле. Обычно кристаллизуются из полярных сред в виде комплексов с р-рителем составов 1:1 или 1:2, однако в отличие от RMgHal р-ритель м. б. легко удален в вакууме. В кристаллич. состоянии R_2Mg ($R = CH_3, C_2H_5$) имеют структуру линейных полимеров с мостиковыми алкильными группами. В среде углеводородов R_2Mg представляют собой димеры или тримеры, в эфире или ТГФ – сольватированные мономеры, однако при высоких концентрациях R_2Mg возможна их ассоциация. Связь Mg—C в растворенных R_2Mg обычно ковалентная, однако в гексаметаполе она существенно ионизирована. В эфирном р-ре $(C_5H_5)_2Mg$ существует как контактная ионная пара.

Наиб. термически стабильно соед. $[(CH_3)_2Mg]_n$, к-рое разлагается выше 220 °С с выделением CH_4 и образованием полимерного $(CH_2Mg)_n$. Выше 300 °С при разложении образуются H_2 и MgC_2. Др. R_2Mg, где R – нормальный алкил, разлагаются при 170–210 °С до MgH_2 и алкенов, при

R = вторичный и третичный алкил – при более низких т-рах. По хим. св-вам R_2Mg в целом аналогичны RMgHal, однако часто хим. р-ции R_2Mg протекают с бóльшими скоростями. Таковы, напр., р-ции с O_2, CO_2, H_2, р-ции с орг. соед. и др. Однако наблюдаются и нек-рые различия. Напр., 1,2-присоединения R_2Mg к α,β-ненасыщенным кетонам, тогда как для RMgHal характерно 1,4-присоединение.

Получают R_2Mg: осаждением диоксаном из эфирного р-ра RMgHal; р-цией с ртутьорг. соед.– $R_2Hg + Mg \rightarrow R_2Mg + Hg$; $(C_5H_5)_2Mg$ м. б. получен при 500 °С из C_5H_6 и металлич. Mg.

Соед. типа RMgOR′ – кристаллы, нелетучи; плохо раств. в насыщ. углеводородах, раств. в ароматич. р-рителях. Образуют комплексы с эфиром, из к-рых он легко удаляется в вакууме. В твердом состоянии представляют собой линейные олигомеры, в р-ре образуют ассоциаты с мостиковыми атомами О. При пиролизе RMgOR′ при 200–340 °С образуются алканы, алкены и MgO. Присоединяются к группе C=O альдегидов и кетонов, но менее легко, чем R_2Mg, давая большее кол-во побочных продуктов. Получают их алкоголизом R_2Mg.

Соед. типа RMgX, где X = SR, NRR′, получают действием RSH или RR′NH на R_2Mg в эфире при низких т-рах.

М.с., образованные путем переноса электрона от Mg к ароматич. и др. ненасыщ. системам, менее изучены по сравнению с аналогичными соед. щелочных металлов.

М.с. в осн. используют в орг. синтезе и для получения металлоорг. соединений. В пром-сти М.с. в смеси с др. металлоорг. соед. применяют как катализаторы полимеризации.

Лит Общая органическая химия, пер с англ., т 7, М., 1984, с 42–59, Comprehensive organometallic chemistry, ed by G Wilkinson, v 1, Oxf, 1982, p 156–223

А С Перегудов

МАГНИ́ТНАЯ ВОСПРИИ́МЧИВОСТЬ, величина, характеризующая способность в-ва намагничиваться в магн. поле. Вектор намагниченности $\boldsymbol{M}$, т.е. магн. момент единицы объема в-ва, связан с вектором $\boldsymbol{H}$ напряженности однородного магн. поля соотношением:

$$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_0 + \chi \boldsymbol{H},$$

где $\boldsymbol{M}_0$ – намагниченность в отсутствие поля, χ – макроскопич. М. в. В магн. поле изменяется энергия E частицы (атома, иона) по сравнению с энергией в отсутствие поля; М. в. частицы наз. коэффициент при втором члене разложения в ряд E по $\boldsymbol{H}$ (см. *Магнитный момент*).

У диамагнетиков и парамагнетиков самопроизвольная намагниченность в отсутствие поля $\boldsymbol{M}_0 = 0$ и $\chi = \boldsymbol{M}/\boldsymbol{H}$ определяет наведенную намагниченность. В СИ χ – безразмерная величина. М. в., рассчитанная на 1 кг (или 1 г) в-ва, наз. удельной ($\chi_{уд} = \chi/\rho$, где ρ – плотность). М. в. 1 моля в-ва наз. молярной, или атомной ($\chi_m = \chi_{уд} \cdot M$, где M – мол. масса). Диа- и парамагнетики – слабомагнитные в-ва ($\chi \approx \approx 10^{-4}–10^{-6}$), причем для диамагнетиков $\chi < 0$ (векторы $\boldsymbol{M}$ и $\boldsymbol{H}$ противоположно направлены), у парамагнетиков $\chi > 0$ (направления векторов $\boldsymbol{M}$ и $\boldsymbol{H}$ совпадают). Для слабомагнитных в-в χ практически не зависит от $\boldsymbol{H}$ (за исключением случаев очень сильных полей или низких т-р). М. в. парамагнетиков, как правило, существенно зависит от т-ры. Согласно закону Кюри (установлен П. Кюри в 1895), температурная зависимость удельной М. в. парамагнетиков имеет вид

$$\chi_{уд} = C/T,$$

где C – т. наз постоянная Кюри. Закону Кюри подчиняются газы (O_2, NO), пары щелочных металлов, разбавленные жидкие р-ры солей РЗЭ, нек-рые соли в кристаллич. состоянии. Классич теория объясняет температурную зависимость $\chi_{уд}$ на основе статистич. рассмотрения системы частиц (атомов, молекул или ионов), обладающих магн. дипольным моментом μ и слабо взаимодействующих между собой; тепловое движение частиц препятствует ориентации магн. моментов по полю. М. в. может быть рассчитана по ур-нию

$$\chi_{уд} = N_A \mu_{эф}^2 / 3kT,$$

где $\mu_{эф}$ – среднее (эффективное) значение μ, N_A – постоянная Авогадро, k – постоянная Больцмана. Квантовомех. рассмотрение (Дж. Ван Флек, 1932) дает такое же соотношение для газообразного в-ва при $\mu = g\mu_Б\sqrt{J(J+1)}$ (g – фактор Ланде, $\mu_Б$ – магнетон Бора, J – квантовое число полного момента кол-ва движения частицы).

Для большинства ионных кристаллов температурная зависимость χ описывается законом Кюри – Вейса (установлен П. Вейсом в 1907):

$$\chi = C'/(T - \Delta),$$

где C' – постояниая, часто совпадающая с постоянной Кюри, Δ – постоянная Вейса, учитывающая взаимод. магн. моментов ионов между собой и с внутрикристаллич. полем.

Парамагнетизм системы, состоящей из многоэлектронных частиц с замкнутыми оболочками (и нулевым собственным магн. моментом), при наложении внеш. магн. поля м. б. обусловлен наличием возбужденных состояний, в к-рых частицы обладают отличным от нуля магн. моментом. Такой парамагнетизм не зависит от т-ры.

Ферро- и антиферромагнетики обладают самопроизвольной намагниченностью в отсутствие поля, т.е. $\boldsymbol{M}_0 \neq 0$, М. в. $\chi > 0$ и достигает значений $10^4–10^5$ (сильномагнитные в-ва). М. в. зависит от напряженности поля $\boldsymbol{H}$ и характеризуется значением $\partial\boldsymbol{M}/\partial\boldsymbol{H}$ в каждой точке кривой намагничивания. Эта кривая определяет осн. параметры техн. *магнитных материалов*.

В общем случае М. в. в-ва состоит из вкладов, обусловленных температурно зависимым парамагнетизмом $\chi_{пара}$ (ионы d- и f-элементов с нескомпенсир. спинами электронов, стабильные своб. радикалы и т.п.), температурно независимым парамагнетизмом $\chi_{тип}$ и диамагнетизмом $\chi_{диа}$:

$$\chi = \chi_{пара} + \chi_{тип} + \chi_{диа}.$$

Соотношение этих вкладов определяет, является ли в-во диа- или парамагнетиком. Так, М. в. диамагнитных металлич. кристаллов меньше, чем суммарная М. в. ионов решетки, что обусловлено электронами проводимости. Последние, обладая собственным магн. моментом, своим парамагнетизмом уменьшают суммарный диамагнетизм решетки. У щелочных металлов слабый диамагнетизм частиц с замкнутой электронной оболочкой меньше, чем парамагнетизм электронов проводимости, в то время как у меди и ее аналогов парамагнетизм электронов проводимости оказывается меньше, чем диамагнетизм 18-электронной оболочки $(n-1)s^2p^6d^{10}$.

Экспериментально обычно определяют $\chi_{уд}$ при определенной т-ре, используя магнетометры (магн. весы). Принцип их работы основан на измерении мех. силы, действующей на точечный образец в неоднородном маги. поле либо на цилиндрич. образец, помещенный между полюсами магнита таким образом, что один его конец находится в поле с макс. напряженностью, а другой – в области с $\boldsymbol{H} \approx 0$. Калибровку магнетометров производят при помощи в-в с известной М. в. Эталоном для диамагнетиков обычно служит H_2O, для твердых парамагнетиков – $Hg[Co(SCN)_4]$.

Лит Вонсовский С В, Магнетизм, М., 1984.

МАГНИ́ТНО-СПИ́НОВЫЕ ЭФФЕ́КТЫ в химических реакциях, явления, связанные с поведением спина электронов и ядер в хим. р-циях. Характерны для р-ций с участием своб. радикалов, парамагнитных ионов, молекул в триплетном состоянии и др. частиц, содержащих неспаренные электроны. К М.-с. э. относятся: влияние магн. поля на фотофиз. и фотохим. процессы в твердых телах; влияние магн. поля на кинетич. параметры хим. р-ций в р-рах; *химическая поляризация ядер* и электронов; квантовая радиочастотная генерация в системах с хим. р-цией; магн. изотопный эффект; влияние высокочастотных полей на хим. р-ции.

Причина М.-с. э. – высокая спиновая селективность хим. р-ций с участием парамагнитных частиц: разрешены только такие р-ции, в к-рых суммарный электронный спин реагирующих частиц совпадает со спином продуктов. Так, при

встрече двух радикалов суммарный электронный спин радикальной пары может принимать два значения: 0 (синглетное состояние, синглет) и 1 (триплетное состояние, триплет). Рекомбинация (или диспропорционирование) радикалов дает мол. продукты с суммарным электронным спином, равным нулю (исключения из этого правила крайне редки), поэтому такие р-ции разрешены только для синглетных состояний пар; триплетные радикальные пары не реагируют. Зависимость реакц. способности радикальных пар от их электронного спина – это спиновый эффект.

В газовых р-циях, когда время контакта радикалов или др. парамагнитных частиц при столкновении составляет $\sim 10^{-13}$ с, проявляется только спиновый эффект. В жидкостях и твердых телах время жизни радикальных пар достаточно велико для того, чтобы спиновое состояние реагирующей пары могло измениться. Превращ. нереакционноспособных спиновых состояний пар в реакционноспособные (напр., триплетных радикальных пар в синглетные) индуцируется магн. взаимодействиями; т. обр., спиновый эффект становится М.-с. э. Магн. взаимод., изменяющие спиновые состояния радикальных пар, их заселенность, м. б. индуцированы внеш. магн. полем (тогда они приводят к зависимости скорости р-ции от напряженности поля), внутр. магн. полем, создаваемым ядрами (тогда они приводят к различию в скоростях р-ций радикалов с магн. и немаги. ядрами, т.е. к магн. изотопному эффекту) и переменными высокочастотными резонансными полями.

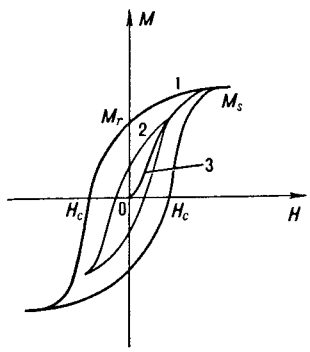
Внеш. магн. поле влияет на выход продуктов р-ции, скорость элементарных процессов взаимод. парамагнитных частиц (рекомбинации радикалов, аннигиляции триплетно-возбужденных молекул, тушения триплетных молекул радикалами и т.п.), интенсивность флуоресценции и хемилюминесценции, темновую и фотопроводимость мол. кристаллов и орг. полупроводников. Магн. изотопный эффект сопровождается разделением магн. и немагн. изотопов (напр., ^{12}C и ^{13}C, ^{16}O и ^{17}O). Хим. поляризация электронов и ядер проявляется в спектрах ЭПР и ЯМР продуктов р-ций (радикалов и молекул), при этом положит. поляризация приводит к аномально сильным линиям поглощения, а отрицательная – к линиям эмиссии. В последнем случае создается инверсная населенность зеемановских уровней электронов или ядер (см. *Зеемана эффект*, *Лазер*). Когда химически индуцированная отрицат. поляризация ядер достигает значит. величины, превосходящей порог генерации, происходит самовозбуждение радиочастотного излучения и хим. система становится мол. квантовым генератором – хим. радиочастотным мазером. Внеш. высокочастотное резонансное поле стимулирует изменение спина и, следовательно, выхода продукта р-ции или интенсивности люминесценции. Это позволяет регистрировать спектры ЭПР короткоживущих пар парамагнитных частиц по изменению выхода электронов, дырок, возбужденных молекул. На этом принципе основан новый метод магн. резонанса – двойной магн. резонанс (ДМР).

М.-с. э. позволили установить важную роль магн. взаимод., управляющих спином реагирующих частиц и, следовательно, их реакц. способностью; они составили основу нового направления в химии, изучающего разл. поведение спинов частиц и соответствующие хим. следствия.

Лит Сагдеев Р З, Салихов К М, Молин Ю Н, «Успехи химии», 1977, т 46, в 4, с 569 601 Бучаченко А Л, Сагдеев Р З, Салихов К М, Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосиб, 1978, Бучаченко А Л, в кн Физическая химия Современные проблемы, под ред Я М Колотыркина, М, 1980 с 7 48 *А Л Бучаченко*

МАГНИ́ТНЫЕ МАТЕРИА́ЛЫ, в-ва, магн. св-ва к-рых обусловливают их применение в технике (электротехнике, вычислит. технике, электронике, радиотехнике и др. областях). Наиб. применение находят магнитоупорядоченные в-ва: ферро-, ферри- и антиферромагнетики, в состав к-рых входят нек-рые элементы с незаполненными $3d$- или $4f$-электронными оболочками, атомы или ионы к-рых обладают магн. моментами. К ферромагнетикам относятся в осн. металлы и сплавы Fe, Co и Cu, РЗЭ (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy и др.), нек-рые соед. Mn и Cr, напр. MnBi, MnAl, CrPt, к ферримагнетикам – ферриты-шпинели MFe_2O_4 (M – Fe, Ni, Co, Mn, Mg, Zn, Cu), ферриты-гранаты $R_3Fe_5O_{12}$ (R – РЗЭ), гексаферриты $PbFe_{12}O_{19}$, $Ba_2Zn_2F_{12}O_{22}$ и др., интерметаллич. соед. RFe_2, RCo_5, RFe_{14} и др.

М.м. могут быть металлы (в осн ферромагнетики), диэлектрики и полупроводники (гл. обр. ферри- и антиферромагнетики). Осн. характеристика М. м.– намагниченность M, к-рая определяется как магн. момент единицы объема в-ва. Единица намагниченности в СИ – А/м. Зависимость M от напряженности поля H для ферро- и ферримагнетиков определяется кривой намагничивания с петлей гистерезиса (рис.). Если напряженность поля достаточна для намагничивания образца до насыщения, соответствующая петля гистерезиса наз. предельной; множество др. возможных петель, получаемых при меньших значениях H и лежащих внутри предельной петли, наз. частными (непредельными). Если до начала действия внеш. поля образец был полностью размагничен, кривая зависимости M от H наз. основной кривой намагничивания.



Кривые намагничивания и размагничивания ферромагнетика H – напряженность внеш магн поля, M – намагниченность образца, H_c – коэрцитивная сила, M_r остаточная намагниченность M_s намагниченность насыщения, 1 предельная петля гистерезиса, 2 непредельная (частная) петля, 3 – начальная кривая намагничивания

Др. важные параметры М.м.: 1. Остаточная намагниченность M_r [или остаточная магн. индукция B_r, единица измерения – тесла (Тл)]; количественно оценивается величиной намагниченности, сохраняющейся в образце после того, как он был намагничен внеш. магн. полем до насыщения, а затем напряженность поля сведена до нуля. Величина M_r (B_r) существенно зависит от формы образца, его кристаллич. структуры, т-ры, мех. воздействий (удары, сотрясения и т.п.) и др. факторов. 2. Коэрцитивная сила H_c; измеряется в А/м; количественно определяется как напряженность поля, необходимая для изменения намагниченности тела от значения M_r до нуля. Зависит от магнитной, кристаллографич. и др. видов анизотропии в-ва, наличия дефектов, способа изготовления образца и его обработки, а также внеш. условий, напр. т-ры. 3. Относит. магн. проницаемость μ; характеризует изменение магн. индукции B среды при воздействии поля H; связана с *магнитной восприимчивостью* χ соотношением: $\mu = 1 + \chi$ (в СИ). В ферромагнетиках и ферритах μ сложным образом зависит от H; для описания этой зависимости вводят понятия дифференциальной ($\mu_{диф}$), начальной ($\mu_н$) и максимальной ($\mu_{макс}$) проницаемостей. 4. Макс. уд. магн. энергия $W_{макс}$ (в Дж/м^3) или пропорциональная ей величина $(BH)_{макс}$ на участке размагничивания петли гистерезиса. 5. Намагниченность насыщения M_s (или магн. индукция насыщения B_s). 6. *Кюри точка* T_K. 7. Уд. электрич. сопротивление ρ (в Ом·м). В ряде случаев существенны и др. параметры, напр температурные коэф. остаточной индукции и коэрцитивной силы, характеристики временно́й стабильности осн. параметров.

Из аморфных М.м. наиб. распространены материалы на основе Fe, Ni, Co с аморфизующими добавками B, P, C, Si, Ge, а также аморфные сплавы РЗЭ с Fe и Co. Аморфные М.м. получают из жидкой фазы сверхбыстрым охлаждением (скорость охлаждения св. 10^5 К/с) либо осаждением из газовой фазы на холодную подложку. При нагр. до

300 450 °С аморфные М м переходят в кристаллич состояние Композиционными М м наз материалы, изготовленные из ферромагн метаплич и ли ферритового порошка с диэлектрич связующим (бакелитом, полистиролом, резиной, тальком, смолой, жидким стеклом, легкоплавкой стеклоэмалью и др)

Для мн техн приложений гл обр в электротехнике и радиоэлектронике, необходимы М м , обладающие большой величиной остаточной намагниченности В зависимости от величины коэрцитивной силы различают магнитомягкие и магнитотвердые М м

Магнитомягкие М. м. намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно слабых магн полях (не св 4 кА/м) Для них характерны высокие значения магн проницаемости ($\mu_{макс}$ достигает 10^6), узкая петля магн гистерезиса, малые потери энергии при перемагничивании

Магнитомягкими М м являются 1) электротехн железо и стали (низкоуглеродистые и кремнистые), 2) кристаллич сплавы на основе Fe–Ni–в т ч бинарные (пермаллои) и легированные Mo (суперпермаллои), Mn (муметалл), Cr, Ti, Nb, Cu, Al (изопермы), на основе Fe–Co с добавками V (пермендюры), на основе Fe Ni–Co с добавками Mn и Cr (пермиинвары), на основе Fe Al (алферы, алфенолы) и Fe–Si–Al (алсиферы, сендасты и др), 3) аморфные сплавы на основе Fe (типа 80% Fe, 20% B), Fe–Ni (типа 40% Fe, 40% Ni, 20% SiB), Co Fe (типа 70% Co, 5% Fe, 10% Si, 15% B), Co–Zr, Co–Zr Mo, 4) ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, ортоферриты (со структурой перовскита), 5) композиты ферромагн металлич порошка (карбонильное железо, пермаллой, алсифер) с диэлектрич связующим на основе смол (напр , шеллака), полистирола, жидкого стекла, талька и т п (магнитодиэлектрики)

Металлич магнитомягкие М м обладают наиб значениями магн проницаемости (напр , у суперпермаллоя $\mu_{макс} = 10^6$ при коэрцитивной силе $H_c = 0{,}3$ А/м) и магн индукции насыщения (напр , у пермендюра $B_S = 2{,}4$ Тл), температурной стабильностью св-в Аморфные сплавы (обычно изготовляют в виде тонкой ленты) сочетают высокие магн св-ва с хорошими прочностными характеристиками, коррозионной стойкостью, температурной и деформац стабильностью Ферриты и магнитодиэлектрики характеризуются сравнительно небольшими значениями магн характеристик (начальная магн восприимчивость $\mu_н = 5 \times \times 10^4 - 2\ 10^4$, $B_S = 0{,}3–0{,}5$ Тл, $H_c = 3 \cdot 10^3$ А/м) и высоким уд электрич сопротивлением ($\rho \approx 10^{14}$ Ом м) Магн и электрич св-ва ферритов можно регулировать изменением хим состава, режимов спекания и термообработки

Магнитомягкие М м применяют для изготовления магнитопроводов, трансформаторов и магн усилителей, дросселей, реле, дефектоскопов, магн головок для видео- и звукозаписи, магн экранов, сердечников высокодобротных катушек индуктивности (в колебат контурах, электрич фильтрах, элементах памяти и др), линий задержки Металлич М м используют в осн для работы на частотах переменного поля до неск десятков кГц, т к из-за относительно низкого уд электрич сопротивления при повышении рабочей частоты в них резко возрастают вихревые токи Это приводит к снижению эффективного сечения магнитопроводов и повышению потерь на перемагничивание Ферриты используют для работы на частотах до неск МГц Композиционные М м применяют для создания экранирующих устройств от СВЧ полей, металлич компоненты материалов используют в виде пленок или мелкодисперсных порошков Многокомпонентные слоистые материалы с ферромагн составляющей позволяют создавать поглотители полей с миним геом размерами

Магнитотвердые М. м. (магнитожесткие, высококоэрцитивные М м) намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно сильных магн полях (св 4 кА/м) Высококоэрцитивными М м иногда наз только М м с коэрцитивной силой $H_c > 20$ кА/м Магнитотвердые М м применяют как постоянные магниты, в качестве носителей магн памяти, в гистерезисных двигателях, разл мех удерживающих устройствах, в узлах радиоаппаратуры и др

Выделяют след группы магнитотвердых М м 1 Стали, закаливаемые на мартенсит (углеродистые, легированные Cr, W, Co) Они обладают сравнительно малыми H_c (4–12 кА/м) и $W_{макс}$ (0,6–1,4 кДж/м^3)

2 Диффузионно-твердеющие сплавы на основе Fe–Ni–Al (ални) с добавками Co, Cu, Ti и др Значения магн параметров этой группы М м зависит от состава и наличия текстуры (кристаллографич , магнитной) В целом они характеризуются умеренными значениями H_c (36–145 кА/м), высокими значениями B_r (0,5–1,4 Тл) и $W_{макс}$ (3,6 40 кДж/м^3), наименьшими из всех М м температурными коэффициентами основных параметров (температурный диапазон использования до 770 К), эти М м хрупки, обрабатываются только шлифованием

3 Дисперсионно-твердеющие сплавы Fe–Ni–Cu (кунифе), Co–Ni–Cu (кунико), Fe–Co–V (викаллой), Fe–Cr–Co и др По своим магн св-вам они близки к диффузионно-твердеющим сплавам, но менее хрупки и подвергаются обработке давлением, а нек-рые – и термомагнитообработке Применение диффузионно-твердеющих и дисперсионно-твердеющих сплавов ограниченно из-за дефицитности ряда компонентов (особеино Co)

4 Сплавы с использованием благородных металлов (напр , Pt, Ir, Pd) с высокими значениями коэрцитивной силы (до 400 кА/м) Применение их также весьма ограниченно из-за высокой стоимости Сплавы Co–Pt, однако, применяют для изготовления сверхминиатюрных магнитов, т к они обладают высокой пластичностью, допускающей холодную вытяжку в тонкую проволоку

5 Бариевые и стронциевые ферриты с гексагон кристаллич решеткой и кобальтовый феррит со структурой шпинели Характеризуются сравнительно низкими значениями B_r (0,19–0,42 Тл), весьма высокими H_c (130–350 кА/м) и $W_{макс}$ (3–18 кДж/м^3), температурной стабильностью (вплоть до 700 К), высоким уд электрич сопротивлением Последнее обусловливает их широкое применение при высоких частотах переменного поля Достоинство всех магнитотвердых ферритов – высокое уд электрич сопротивление, позволяющее применять их при высоких частотах переменного поля Доступность компонентов гексагон бариевых и стронциевых ферритов, возможность автоматизации произ-ва постоянных магнитов из них и невысокая стоимость обусловили широкое применение этих М м в разл областях техники Осн недостатки ферритовых М м – высокая твердость, хрупкость, ограниченный температурный диапазон использования (230 500 К)

6 Интерметаллич соед металлов группы железа с РЗЭ Обладают очень высокой кристаллич анизотропией Распространены бинарные сплавы «редкая земля–кобальт», напр $SmCo_5$, квазибинарные соед «2–17» типа $R_2(CoFe)_{17}$ На основе таких сплавов разработаны М м с рекордными значениями H_c (640–1300 кА/м) и $W_{макс}$ (55–80 кДж/м^3) при достаточно высоких B_r (0,77–1,0 Тл) и удовлетворит характеристиках температурной стабильности Недостатки этих М м – высокая твердость, хрупкость, дороговизна Применяют их в осн в таких системах, где важно снижение массы и габаритных размеров магнитов Разработаны также составы типа «редкая земля–железо-бор», напр $Nd_2Fe_{14}B$, $(YEr)_2Fe_{14}B$ Такие М м не только обладают высокими значениями магн энергии $(BH)_{макс}$ но и значительно дешевле, чем $SmCo_5$

7 Композиционные М м на основе порошкообразных ферритов и интерметаллич в-в (5-я и 6-я группы) и связующего Различают магнитопласты (связующее – пластич масса) и магнитоэласты (связующее – каучук) Из-за сравнительно большого кол-ва немагнитных компонентов эти М м по своим магн параметрам хуже, чем материал исходного порошка, но они значительно более технологичны и позволяют изготовлять магниты сложной формы

8 Материалы для магн записи, получаемые нанесением М м в виде тонкой пленки или тонкодисперсного порошка

на немагн подложку Используют порошки оксидов переходных металлов, ферритов или покрытия из сплавов Co - Ni, Co - Pt, Co - W, Co - Ni - P, Co - Ni - Cr, Co - Cr и др, получаемые вакуумным напылением, гальванопластич или хим осаждением При создании таких М м стремятся получить наиб B_r и умеренную H_c (обычно 20–80 кА/м в зависимости от плотности записи, способа записи информации и т п) Перспективными материалами для магнитооптич. записи информации являются высококоэрцитивные аморфные пленки на основе соед типа «редкая земля – железо – кобальт» (Tb Fe, Cd - Tb - Co, Tb - Gd - Fe - Co, Nd - Dy - Fe - Co), их коэрцитивная сила $H_c = (1 - 5) \times 10^5$ А/м

Специальные М. м. обладают св-вами, к-рые обеспечивают им важные, но сравнительно узкие области применения Магнитострикционные М м ферромагн металлы и сплавы, а также ферриты, обладающие достаточно большой магнитострикцией, т е изменением размеров образца при его намагничивании и размагничивании Магнитострикц материалы используют в излучателях и приемниках звука и ультразвука и в др устройствах, преобразующих энергию электромагн поля в механическую и обратно Магнитострикц материалами являются никель, НП2Т (Ni св 98%), сплавы – пермендюр, 49 КФ (49% Co, 2% V, остальное Fe), алфер (12,5% Al, остальное Fe), никоси (4% Co, 2% Si, остальное Ni), керамич ферриты-шпинели на основе Ni, Co, Cu Перспективные магнитострикц материалы – интерметаллич соед типа RFe_2, где R - Y, Tb, Dy, напр $Tb_{0,27}Dy_{0,73}Fe_2$ В приборостроении и измерит технике широко применяют инварные сплавы с низким коэф термич расширения и элинварные сплавы, обладающие малым температурным коэф упругости Такими св-вами обладают сплавы Fe - Ni, Fe - Pt, Fe - Ni - Co, Fe - Ni - Cr, Fe - Co - Cr

Термомагнитные материалы ферромаги сплавы с сильной зависимостью остаточной намагниченности от т-ры Их применяют для компенсации температурных изменений магн потоков в приборах и реле, момент срабатывания к-рых зависит от т-ры К термомагн материалам относятся сплавы Ni - Fe - Cr, Ni - Cu (кальмаллои), Ni - Fe (термаллои) и др

Магнитооптич М м способны вращать плоскость поляризации света, прошедшего через образец или отраженного от него (см *Керра эффект*), и используются для управления световыми потоками (в лазерной технике и оптоэлектронике) Относительно прозрачные в ближнем ИК диапазоне ферриты-гранаты [напр, $(YBi)_3Fe_5O_{12}$], ферриты-шпинели, ортоферриты и др применяют в устройствах, предназначенных для пространственно-временной модуляции света Непрозрачные М м на основе интерметаллич соед, напр РЗЭ с элементами подгруппы железа, а также на основе MnBi, MnAs служат в качестве запоминающей среды в магнитооптич запоминающих устройствах

СВЧ М м применяют в радиоэлектронике, для изготовления волноводов, фазовращателей, преобразователей частоты, модуляторов, усилителей и т п Специфич требованиями к М м для СВЧ диапазона являются высокая чувствительность к управляющему магн полю, высокое уд электрич сопротивление, малые электромагн потери, высокая т-ра Кюри Наиб распространены никелевые, никельмедно-марганцевые ферриты-шпинели, иттриевый феррит-гранат, легированный РЗЭ Применяют металлич сплавы Fe - Ni, Fe - Al, Fe Al Cr Их используют гл обр для создания поглотителей мощности в разл изделиях СВЧ техники Композиционные СВЧ М м используют для создания экранов для защиты от СВЧ полей Металлич наполнителями являются Fe, Co, Ni, сплавы сендаст, связующими – разл полимерные смолы и эластомеры

Жидкие М м, или магн жидкости, представляют собой однородную взвесь мелких (10^{-3}–10^{-1} мкм) ферромагн частиц в воде, керосине, веретенном масле, фторуглеводородах, сложных эфирах, жидких металлах Магн жидкости применяют для визуализации структуры постоянных магн полей и доменной структуры ферромагнетнков, в качестве рабочей среды магнитоуправляемых поляризац светофильтров, а также при создании гидромех. преобразователей и излучателей звука Изучаются проблемы, связаиные с использованием магн жидкостей в биологии и медицине, напр для управляемого рентгеновского контрастирования полых органов, создания депо лек препаратов, локального повышения т-ры

Лит Преображенский А А, Теория магнетизма, магнитные материалы и элементы, М 1972, Сергеев В В, Булыгина Т И, Магнитотвердые материалы, М, 1980, Мишин Д Д, Магнитные материалы, М, 1981, Ковнеристый Ю К, Лазарева И Ю Раваев А А, Материалы, поглощающие СВЧ излучения М, 1982 Прецизионные сплавы Справочник, под ред Б В Молотилова 2 изд М 1983, Белов К П Магнитострикционные явления и их технические приложения, М, 1987, Звездин А К, Котов В А, Магнитооптика тонких пленок, М, 1988 *А К Звездин*

МАГНИ́ТНЫЙ МОМЕ́НТ, векторная величина, характеризующая маги св-ва в-ва М м обладают все элемеитарные частицы и образованные из них системы (атомные ядра, атомы, молекулы) М м атомов, молекул и др многоэлектронных систем складывается из орбитальных М м электронов, спиновых М м электронов и ядер и вращат М м, обусловленного вращением молекулы как целого.

Орбитальный М м электрона $\boldsymbol{\mu}_L = -\gamma_e \boldsymbol{L} = -\left(\frac{e}{2m_e c}\right)\boldsymbol{L}$,

где e и m_e абс значения заряда и массы электрона соотв, c – скорость света, γ_e коэф пропорциоиальности, наз. гиромагнитным отношением, вектор $\boldsymbol{L}$ – орбитальный момент кол-ва движения, квадрат к-рого равен $\hbar^2 l(l+1)$ (l – орбитальиое квантовое число, $\hbar$ – постояиная Планка) Знак минус обусловлен отрицат зарядом электрона и означает, что направления М м $\boldsymbol{\mu}_L$ и орбитального момента $\boldsymbol{L}$ противоположны Электронный орбитальный М. м значителен у многоэлектронных атомов и ионов с частично заполненными *d*- и *f*-орбиталями, напр у атомов и ионов переходных металлов, а также у двухатомных молекул (напр, NO) У многоатомных орг молекул и радикалов в осн состоянии электронный орбитальный М м практически отсутствует

М м, обусловленный спином электрона, $\boldsymbol{\mu}_s = -g\gamma_e \boldsymbol{s}$, где вектор $\boldsymbol{s}$ – собств момент кол-ва движения (спин), квадрат к-рого равеи $\hbar^2 s(s+1)$ (s – спиновое квантовое число), g – множитель Ланде (g-фактор), равный для электроиа 2,0023 Направление спинового М м электрона также противоположно направлению спииа (собств момента кол-ва движения)

М м электрона часто выражают через магнетон Бора $\mu_Б = e\hbar/2m_e c = 9{,}274\ 10^{-28}$ Дж/Гс, тогда $\boldsymbol{\mu}_L = -(\mu_Б/\hbar)\boldsymbol{L}$ и $\boldsymbol{\mu}_s = -g(\mu_Б/\hbar)\boldsymbol{S}$

М м, обусловленный спином ядра, определяется как $\boldsymbol{\mu}_n = \gamma_n \boldsymbol{I}$, где γ_n – гиромагнитное отношение для ядра, а квадрат вектора $\boldsymbol{I}$ равен $\hbar^2 I(I+1)$, где I – спииовое квантовое число ядра Ядерный М м часто выражают через ядерный магнетон $\mu_{яд} = (e\hbar/2m_p c) = 5{,}051\ 10^{-31}$ Дж/Гс, где m_p – масса протона, тогда $\boldsymbol{\mu}_n = g_n(\mu_{яд}/\hbar)\boldsymbol{I}$ и $\gamma_n = g_n(\mu_{яд}/\hbar)$, где g_n – g-фактор ядра Последняя величина имеет разл значения для разных ядер и определяется внутр (нуклонной) структурой ядра Направление М м протона совпадает с направлением его спина, для др ядер (напр, ^{15}N) оно м б противоположным

Орбитальный М м $\boldsymbol{\mu}_L$, спиновые электронный и ядериый М м $\boldsymbol{\mu}_s$ и $\boldsymbol{\mu}_n$ пропорциональны соответствующим моментам кол-ва движения $\boldsymbol{L}$, $\boldsymbol{S}$ и $\boldsymbol{I}$, но коэф пропорциональности для них различны По этой причине направление М м атомных и мол систем, как правило, не совпадает с направлением вектора их полного момента кол-ва движения

У атомов и ионов, содержащих неспаренные электроны, главный вклад в М м вносят $\boldsymbol{\mu}_L$ и $\boldsymbol{\mu}_s$ у орг радикалов М м определяется почти исключительно $\boldsymbol{\mu}_s$, а небольшой вклад $\boldsymbol{\mu}_L$ приводит лишь к малому отличию g-фактора радикалов от g-фактора своб электронов

В магн поле напряженности $\boldsymbol{H}$ (вектор с компоиентами H_x, H_y и H_z) энергия E частицы изменяется

$$E = E_0 - \mu H - {}^1/_2 H \cdot \chi H,$$

где E_0 энергия частицы в отсутствие поля, χ – тензор, наз. магн восприимчивостью частицы (приведены только первый и второй члены разложения в ряд по H) (см. *Зеемана эффект*). Выражение для энергии E частицы в магн. поле позволяет определить М.м. частицы как производную:

$$\mu = -\partial E/\partial H,$$

а компоненты тензора магн. восприимчивости χ – как вторые производные:

$$\chi_{ij} = -\partial^2 E/\partial H_i \partial H_j \ (i, j = x, y \text{ или } z).$$

Для макроскопич. тел М.м. всех составляющих тело частиц усредняются, что приводит к появлению вектора намагниченности M, или М.м. единицы объема. Как правило, для элементарного объема dV

$$M = M_0 + \chi H,$$

где M_0 – намагниченность в отсутствие поля, χ – макроскопич. *магнитная восприимчивость*, к-рая появляется в результате усреднения магн. восприимчивостей χ отдельных частиц. У *ферромагнетиков* и *ферримагнетиков* $M_0 \neq 0$, у *диамагнетиков* и *парамагнетики* $M_0 = 0$; в магн. поле диамагнетики и парамагнетики намагничиваются ($M \neq 0$), причем для диамагнетиков $\chi < 0$, для парамагнетиков $\chi > 0$.

Эксперим. измерение намагниченности M позволяет судить о том, в каких квантовых состояниях находятся составляющие тело частицы (атомы, ионы, молекулы). Однако из-за *обменного взаимодействия* М.м. изолированных частиц часто не равны М.м. тех же частиц в кристаллич. решетке, вычисляемым по намагниченности чистого в-ва или твердого р-ра.

Лит Вонсовский С В, Магнетизм микрочастиц, М, 1973, Калинников В Т, Ракитин Ю В, Введение в магнетохимию, М, 1980, Уайт Р, Квантовая теория магнетизма, пер с англ, 2 изд, М, 1985

МАГНИЯ ГАЛОГЕНИДЫ MgX_2, бесцв. кристаллы.

Фторид MgF_2. Помимо α-MgF_2 (см. табл.) существуют тетрагон. форма β и α′ с неустановленной структурой, к-рая при 857 °С переходит в β-модификацию. Плохо раств. в воде (0,013 г в 100 г при 25 °С). Встречается в природе в виде минерала селаита (α-MgF_2). Фторид Mg получают взаимод. $MgSO_4$ или MgO с фтористоводородной к-той или $MgCl_2$ с KF или NH_4F. Компонент флюсов, стекол, керамики, эмалей, катализаторов, смессей для получения искусств. слюды и асбеста; оптич. и лазерный материал.

СВОЙСТВА ГАЛОГЕНИДОВ Mg

Показатель	α-MgF_2	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgI_2
Кристаллич решетка	Тетрагон	Тригон.	Гексагон	Гексагон
Параметры решетки				
a, нм	0,4625	0,360	0,381	0,414
c, нм	0,3052	1,763	0,626	0,668
Пространств группа	$P4_2/mnm$	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$
Число формульных единиц в ячейке	2	3	1	1
Т пл, °С	1263	714	711	633
Т кип, °С	2272	1367	1250	1014
Плотн, г/см³	3,127	2,325	0,72	4,256
C_p^0, Дж/(моль К)	61,59	71,38	73	74,50
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	– 1124,2	– 644,3	– 526,0	– 367,1
$\Delta H_{возг}^0$, (0 К)	385	246	225	205
$\Delta H_{пл}^0$, кДж/моль	58,5	43,1	39,3	26
S_{298}^0, Дж/(моль К)	51,20	89,62	117,0	134,0

Хлорид $MgCl_2$. Р-римость в воде (г в 100 г): 52,8 (0 °С), 54,5 (20 °С), 73,0 (100 °С); очень гигроскопичен. Т. кип. р-ров, содержащих 50,7 и 85,5 г $MgCl_2$ в 100 г воды, соотв. 142,5 и 158 °С; d_4^{25} 14%-, 20%- и 32%-иых водных р-ров соотв. 1,1198, 1,1757 и 1,2979. Т. пл. эвтектики (26 г $MgCl_2$ в 100 г H_2O) – 33,6 °С. Выше 160 °С $MgCl_2$ частично гидролизуется в воде. Конц. водные р-ры $MgCl_2$ растворяют MgO, из полученных р-ров кристаллизуются $MgCl_2 \cdot mMg(OH)_2 \times \times nH_2O$, где $m = 2$ 9, а $n = 2$–8. Эти соед. входят в состав магнезиальных цементов.

Хлорид образует кристаллогидраты с 1, 2, 4, 6, 8 и 12 молекулами воды В интервале от – 3,4 до 116,7 °С кристаллизуется гексагидрат бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (a = 0,990 нм, b = 0,715 нм, c = 0,610 нм, β = 94°, z = 2, пространств. группа $C2/m$); т. пл. 117 °С; плотн. 1,560 г/см³. При 116,7 -181,5 °С устойчив тетрагидрат, при 181,5–240 °С – дигидрат, а при 240–285 °С – моногидрат. Выше 285 °С из моногидрата образуется Mg(OH)Cl, к-рый выше 500 °С разлагается на MgO и HCl.

Хлорид Mg встречается в природе в виде минералов бишофита $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, карналлита $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, хлормагнезита $MgCl_2$, содержится в морской воде, рапе соляных озер и нек-рых подземных рассолах. Производят хлорид в виде плава, по составу отвечающего гексагидрату, и безводной соли. Для произ-ва плава используют: р-ры, полученные концентрированием морских и озерных рассолов в испарит. бассейнах (содержание $MgCl_2$ после кристаллизации осн. массы др. солей достигает 18–30%); рассолы, полученные подземным выщелачиванием отложений бишофита; рассолы, представляющие собой побочные продукты при получении KCl из карналлита, и др. Полученные любым способом «хлормагниевые щелока» упаривают в котлах до образования р-ра с т. кип. 160 °С, к-рый при охлаждении затвердевает. Безводный хлорид получают: постепенным обезвоживанием гексагидрата сначала до дигидрата при 100–200 °С в токе горячего воздуха, а затем до безводной соли при 100–200 °С в токе HCl; хлорированием MgO при 800–1000 °С в присут. угля; как побочный продукт в произ-ве Ti.

Безводный $MgCl_2$ используют в произ-ве Mg и MgO, гексагидрат – для получения магнезиальных цементов. Водный р-р применяют как хладагент, антифриз, ср-во против обледенения летных полей аэродромов, железнодорожных рельсов и стрелок, против смерзания угля и руд, как антипирен для древесины, дефолиант и др.

Бромид $MgBr_2$. Р-римость в воде (г в 100 г): 101,5 (20 °С), 125,6 (100 °С). Т. пл эвтектики (58,2 г $MgBr_2$ в 100 г H_2O) – 42,7 °С. Из водных р-ров кристаллизуется в интервале от – 42,7 до 0,83 °С в виде декагидрата, выше 0,83 °С – в виде гексагидрата. Раств. в метаноле (44,6% по массе при 25 °С), этаноле (32,7%), диэтиловом эфире (47,9%) и др. полярных орг. р-рителях и образует с ними сольваты. Получают взаимод. MgO или $MgCO_3$ с Br_2 в присут. NH_3.

Иодид MgI_2. Р-римость в воде (г в 100 г): 139,8 (20 °С), 187,5 (80 °С). Из водных р-ров ниже 43 °С кристаллизуется в виде октагидрата, выше 43 °С – в виде гексагидрата. Хорошо раств. в полярных орг. р-рителях. Получают взаимод. MgO с HI.

Лит Фурман А А, Неорганические хлориды, М, 1980 См также лит при ст *Галургия*

В И Ксензенко, Д С Стасиневич

МАГНИЯ ГИДРОКСИД $Mg(OH)_2$, бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой (a = 0,4769 нм, c = 1,5016 нм, z = 1, пространств. группа $P\bar{3}m1$), плотн. 2,36 г/см³; C_p^0 77,11 Дж/(моль·К); $\Delta H_{обр}^0$ – 924,35 кДж/моль; S_{298}^0 63,18 Дж/(моль·К). Выше 350 °С разлагается на MgO и воду Поглощает CO_2 и воду из воздуха с образованием основного карбоната Mg. В воде трудно растворим ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л при 20 °С). Слабое основание. С горячими конц. р-рами щелочей образует гидроксомагнезаты, напр $Na_2[Mg(OH)_4]$, $Sr[Mg(OH)_4]$. Взаимод. с р-рами солей аммония с образованием соответствующей соли Mg и NH_3. Реагирует при нагр. с S, Se, P, образуя MgO, O_2 и соотв H_2S, H_2Se, PH_3. Встречается в природе в виде минерала брусита.

М.г. получают осаждением известью из морской воды и прир. рассолов. Применяют для получения MgO, рафинирования сахара, очистки воды в котельных установках, в качестве компонента зубных паст и др.

Лит Чалый В П, Гидроокиси металлов, К, 1972, с 7–14 См также лит при ст *Магния оксид*

В П Дашлов

МАГНИЯ КАРБОНАТ $MgCO_3$, бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой (a = 0,4633 нм, c = 1,5016 нм, z = 6,

пространств. группа $\bar{R}3c$); т. пл. 990 °С (с разл.); плотн. 3,0 г/см^3; C_p^0 76,11 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 59 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −1096 кДж/моль; S^0_{298} 65,09 Дж/(моль·К); твердость по Моосу 3,5 4,5. Начинает разлагаться до MgO при 350 °С, давление диссоциации 0,1 МПа достигается при ~650 °С. Р-римость М. к. в воде в отсутствие CO_2 ~ 0,5 мг/л, под давлением CO_2 она сильно возрастает. В водном р-ре М. к. сильно гидролизуется, поэтому при действии р-ров карбонатов металлов на р-ры солей Mg в р-ре образуются основные карбонаты состава $xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$, а $MgCO_3$ м. б. получен только при действии $KHCO_3$ в присут. большого избытка CO_2 в р-ре. Безводный М. к. встречается в природе в виде минерала магнезита.

В системе $MgCO_3$–H_2O кристаллизуются пента-, три- и моногидраты М. к. Пентагидрат $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ (минерал ландсфордит) – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (a = 1,2369 нм, b = 0,7520 нм, c = 0,7315 нм, β = 99,6°, z = 4, пространств группа $P2_1/m$); плотн. 1,72 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −2566,9 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −2199,9 кДж/моль; р-римость 0,18 г в 100 г H_2O при 20 °С. Тригидрат $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (минерал несквегонит) – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (a = 1,2112 нм, b = 0,5365 нм, c = 0,7697 нм, β = 90,7°, z = 4, пространств. группа $P2_1/m$); плотн. 1,84 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1977,0 кДж/моль; р-римость 0,11 г в 100 г H_2O при 20 °С. При нагр. пентагидрат переходит в тригидрат, а при 60–80 °С образуется основной карбонат состава $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, к-рый выше 200 °С начинает разлагаться до MgO.

При насыщении водной суспензии М. к. CO_2 происходит растворение М. к. и образуется гидрокарбонат $Mg(HCO_3)_2$, существующий только в р-ре. При взаимод. $MgCO_3$ с карбонатами щелочных и щел.-зем. металлов образуются плохо р-римые двойные карбонаты, напр. $K_2Mg(CO_3)_2 \cdot 4H_2O$, из к-рых наиб. важен $MgCa(CO_3)_2$ (минерал доломит), бесцв. кристаллы с гексагон. решеткой (a = = 0,48079 нм, c = 1,16010 нм, z = 3, пространств. группа $\bar{R}3$); плотн. 2,86 г/см^3; твердость по Моосу 3,5–4.

Магнезит и доломит используют для получения разл. материалов с общим техн. назв. «магнезии» (см. *Магния оксид*), под к-рыми понимают не только MgO разл. плотности и дисперсности, но и основные М. к. Осн. потребители магнезита – пром-сть огнеупорных материалов (ок. 90% добываемого сырья) и цементная пром-сть. Кроме того, магнезит и доломит – исходное сырье для получения металлич. Mg и его соед., их используют также в качестве удобрений и для снижения кислотности почв.

Лит Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, Л., 1974, с. 265. Карбонаты. Минералогия и химия, пер. с англ., М., 1987

П. М. Чукуров

МА́ГНИЯ НИТРА́Т $Mg(NO_3)_2$, бесцв. гигроскопичные кристаллы с кубич. решеткой (a = 0,748 нм, пространств. группа $Pa3$), т. пл. 426 °С (с разл.); C_p^0 141,9 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −792,8 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −591,4 кДж/моль. Выше 300 °С начинает разлагаться на MgO и оксиды азота. Р-римость в воде (г в 100 г): 73,3 (20 °С), 81,2 (40 °С), 91,9 (60 °С). Раств. также в этаноле, метаноле, жидком NH_3. Из водных р-ров в зависимости от концентрации кристаллизуются нона-, гекса- и дигидраты. Известен также метастабильный тетрагидрат.

Гексагидрат – бесцв. кристаллы. Существует в трех модификациях. При −13 66 °С устойчива форма с моноклинной решеткой (a = 0,619 нм, b = 0,127 нм, c = 0,666 нм, β = 93°, пространств. группа $P2_1/c$); т. пл. 90 °С; плотн. 1,46 г/см^3; $\Delta H^0_{пл}$ 41,0 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −2614,7 кДж/моль; S^0_{298} 427 Дж/(моль·К); ур-ние температурной зависимости давления пара H_2O над твердым в-вом: $\lg p$(мм рт. ст.) = 10,0372 3088/T (293–323 К); выше 90 °С обезвоживается до дигидрата, затем происходит отщепление воды с частичным гидролизом и разложение до MgO. Дигидрат бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой (a = = 0,581 нм, b = 0,599 нм, c = 0,865 нм, β = 90,7°, пространств. группа $P2_1/c$); т. пл. 130 °С; плотн. 2,02 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1411,4 кДж/моль; S^0_{298} 251 Дж/(моль·К).

М. н. образует с N_2O_4 аддукт состава $Mg(NO_3)_2 \times$ × N_2O_4, разлагающийся выше 50 °С, а также аммины $[Mg(NH_3)_x](NO_3)_2$ и двойные соли с нитратами др. металлов.

Безводный М. н. получают взаимод. Mg с N_2O_4 с послед. отщеплением N_2O_4, гидратированный – р-цией $MgCO_3$ или MgO с разб. HNO_3. Гексагидрат – исходное соед. при синтезе MgO особой чистоты, нитратов др. металлов, а также разл. соед. Mg; компонент сложных удобрений; окислитель в пиротехн. составах.

П. М. Чукуров

МА́ГНИЯ ОКСИ́Д (жженая магнезия) MgO, бесцв. кристаллы с кубич. решеткой (a = 0,4213 нм, z = 4, пространств. группа $Fm3m$); т. пл. 2827 °С, т. кип. 3600 °С; плотн. 3,58 г/см^3 (25 °С); C_p^0 37,24 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −601,50 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 77 кДж/моль; S^0_{298} 26,95 Дж/(моль·К). В природе минерал периклаз. Св-ва М. о. (реакц. способность, адсорбц. св-ва, теплопроводность, плотность и др.) зависят от т-ры его получения. М. о., приготовленный при 500–700 °С, т. наз. легкая магнезия, – бесцв. порошок; легко реагирует с разб. к-тами и водой с образованием соотв. солей и $Mg(OH)_2$; с метанолом дает $(CH_3O)_2Mg$. С р-рами солей Mg образует основные соли (напр., основные хлориды, входящие в состав магнезиальных цементов), с р-рами солей трехвалентных металлов – двойные основные соли. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха, давая осиовной карбонат Mg (см. *Магния карбонат*). С повышением т-ры получения М. о. его реакц. способность снижается. М. о., приготовленный при 1200 1600 °С, т. наз. тяжелая магнезия, или металлургич. порошок, состоит из крупных кристаллов периклаза и характеризуется кислотостойкостью и водостойкостью. М. о. при сплавлении с Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 и др. оксидами M_2O_3 образует шпинели $MgM^{III}_2O_4$. Восстанавливается при высокой т-ре до металла калием, Ca, Si, CaC_2.

М. о. получают обжигом магнезита $MgCO_3$, доломита $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, осиовного карбоиата Mg, прокаливанием $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (бишофита) в атмосфере водяного пара, а также прокаливанием $Mg(OH)_2$ и др. термически нестойких соед. Mg. Легкие сорта магнезий [к ним относят также $Mg(OH)_2$ и основной карбонат] применяют для очистки нефтепродуктов, в медицине в качестве ср-ва для понижения кислотности желудка и легкого слабительиого. Менее легкие сорта магнезий, напр. каустич. магнезит, полученный прокаливанием магнезита при 700 900 °С, используют для приготовления магнезиального цемента и строит. материалов на его основе (ксилолита, фибролита и др.), в качестве вулканизирующего агента в резиновой пром-сти; тяжелые сорта магнезий в произ-ве огнеупоров.

Лит Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, Л., 1974, с. 263–310, Рипан Р., Четяну И., Неорганическая химия, пер. с рум., т. 1, М., 1971, с. 175–76

В. П. Данилов

МА́ГНИЯ ПЕРХЛОРА́Т $Mg(ClO_4)_2$, бесцв. кристаллы; очень гигроскопичны; плотн. 2,614 г/см^3; C_p^0 186,0 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −569,6 кДж/моль; S^0_{298} 210,5 Дж/(моль·К); существует в неск. кристаллич. модификациях, т-ра перехода α ⇄ β ок. 100 °С, ΔH^0 перехода 2,72 кДж/моль. Ниже 300 °С М. п. термически устойчив, медленно распадается выше 350 °С, быстро – в интервале 440–500 °С; конечные продукты распада O_2, Cl_2 и MgO, промежуточный – $MgCl_2$. Образует три инконгруэнтно плавящихся гидрата (см. табл.). Хорошо раств. в воде и орг. р-рителях, при 25 °С р-римость (г в 100 г р-рителя): в воде 99,6, этаноле 24,0, метаноле 51,8, гидразине 69,0, ацетоне 42,9. Из водных р-ров в интервале концентраций от 43,5 до 65,3% по массе и т-р от −67 до 136 °С кристаллизуется гексагидрат. М. п. образует устойчивые твердые сольваты с NH_3, N_2H_4, NH_2OH, пиридином, метанолом, диоксаном и др. электронодонорными молекулами. Конц. р-ры М. п. в орг. р-рителях и сольваты с молекулами восстаиовителей взрывоопасны. С перхлоратами щелочных металлов и др. однозарядных катионов М. п. образует комплексы $M[Mg(ClO_4)_3]$.

Получают М. п. взаимод. р-ра $HClO_4$ с $MgCO_3$ или $Mg(OH)_2$ с послед. кристаллизацией в виде гексагидрата.

СВОЙСТВА ГИДРАТОВ ПЕРХЛОРАТА Mg

Гидрат	Т пл., °С	$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	$\lg p$ (мм рт ст) = $-A/T+B$		Давление водяного пара при 25 °С, Па
			A	B	
$Mg(ClO_4)_2\ 2H_2O$	243	−1215	4047,1	9,3316	$7{,}65\ 10^{-3}$
$Mg(ClO_4)_2\ 4H_2O$	167,5	1829	3196,4	9,0471	2,82
$Mg(ClO_4)_2\ 6H_2O$	136	−2443	3126,5	9,4851	6,62

Для получения чистого продукта в 0,01–0,6 М р-ре $HClO_4$ растворяют Mg 99,9%-ной чистоты. Под коммерч. назв «ангидрон» выпускают гидратированный М.п. состава $Mg(ClO_4)_2\cdot(2\text{–}2{,}5)H_2O$. Для получения безводного М.п. гексагидрат сушат в вакууме при 200–300 °С. М.п. используют как осушитель газов (CO_2, CO, SO_2, H_2S, O_2, H_2 и др.), причем он связывает не только воду, но и NH_3, пары спиртов, ацетона, диоксана, пиридина, ацетонитрила и др. полярных в-в. М.п. применяют в качестве катализатора ацилирования по р-ции Фриделя–Крафтса, как окислитель, в микроанализе.

В Я Росоловский

МА́ГНИЯ СПЛА́ВЫ, сплавы на основе магния. Характеризуются малой плотностью (1,5–1,8 г/см^3), высокой уд. прочностью, способностью к поглощению энергии удара и вибрац. колебаний. Легко обрабатываются резанием, свариваются разл. видами сварки, паяются, склеиваются.

Основные легирующие элементы М.с.–Al, Zn, Zr, Mn, РЗЭ (Ce, La, Nd, Y) и др. Общее кол-во добавок в М.с. составляет 10–14% по массе. Среди М.с., обладающих высокой прочностью при комнатной т-ре, преобладают сплавы с Al, Zn, Zr, при повышенной – сплавы с РЗЭ. Необходимые св-ва М.с. достигаются комплексным легированием, различием методов выплавки и технологии изготовления узлов и деталей.

По способу произ-ва различают литейные и деформируемые М.с. В каждой из этих категорий выделяют высокопрочные, жаропрочные и др. сплавы.

Литейные высокопрочные сплавы предназначены для длит. эксплуатации при т-рах до 150–200 °С. По хим. составу различают сплавы на основе Mg–Al–Zn и Mg–Zn–Zr. Перед использованием их подвергают упрочнению путем закалки или закалки с послед. старением. Прочность таких М.с. в зависимости от состава сплава, фазового состояния, структуры, режима термич. обработки достигает 170–340 МПа при относит. удлинении 2–6%. Повышения коррозионной стойкости достигают максимально возможным снижением кол-ва вредных примесей, особенно Ni, Fe, Cu, Si и др.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ ДЕФОРМИРУЕМЫХ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Сплав	Вид полуфабриката	Мех. св-ва		
		$\sigma_{раст}$, МПа	$\sigma^*_{0,2}$, МПа	относит. удлинение δ, %
Mg Al Zn	Листы	260	160	10,0
Mg Al Zn	Прутки прессованные	300	190	6,0
Mg–Zn Zr	Штамповки	300	220	7,0
Mg–Zn–Cd	Листы	260	190	6,0
Mg Zn–Nd	Прутки прессованные	380	300	6,0
Mg Zn–Ce	Полоса прессованная	250	180	20,0
Mg Li Al	Листы	180	120	20,0
Mg–Li Zn	Прутки прессованные	220	160	15,0
Mg Mn–Ce	Прутки прессованные	320	150	4,0
Mg–Nd–Zr	Листы	280	140	4,0

* Условный предел текучести при растяжении (остаточная деформация 0,2%)

Жаропрочные литейные сплавы пригодны для длит. эксплуатации при 250–300 °С. Эти сплавы в осн. легированы РЗЭ и Zr, а также Zn. Перед применением такие сплавы упрочняют разл. методами термич. обработки (закалка, старение, отпуск, отжиг и т.п.). После обработки длит. прочность этих сплавов за 100 ч составляет 70–115 МПа при 250 °С, 50–60 МПа при 300 °С, 25 МПа при 350 °С.

Выплавляют литейные М.с. в шахтных, отражательных, тигельных индукционных печах. Отливки получают литьем в песчаные, гипсовые и др. формы, литьем в кокиль, под давлением, полужидкой штамповкой.

Из деформируемых М.с. получают листы, прутки, штамповки, плиты и др. полуфабрикаты, изготовляемые прессованием, прокаткой, ковкой и др. Прочность деформируемых М.с. 180–380 МПа (см. табл.). Узлы и детали из полуфабрикатов изготовляют после горячей обработки давлением, термич. обработки, учитывая анизотропию их мех. св-в.

Для увеличения коррозионной стойкости М.с. защищают неметаллич. неорг. покрытиями, лаками, красками. При соединении деталей из М.с. с деталями из др. металлов следует избегать контактной коррозии. Коррозионная защита М.с. обеспечивает надежную работу деталей из них в атм. условиях, щелочных средах, минер. маслах, бензине, керосине. М.с. не применяют для работы в морской воде, р-рах и парах солей и к-т. Нек-рые высокопрочные деформируемые М.с. склонны к коррозии под напряжением.

М.с. широко используют в автомобильной пром-сти, тракторостроении (коробки передач, картеры двигателей, барабаны колес и др.), электро- и радиотехнике (корпуса приборов, детали электродвигателей), в оптич. (корпуса биноклей и фотоаппаратов) и текстильной пром-сти (бобины, шпульки, катушки), полиграфии (клише, матрицы), авиационной и ракетной технике (детали корпусов и двигателей) и др.

Лит. Колобнев И Ф, Крымов В В, Мельников А В, Справочник литейщика, 2 изд, М, 1974, Магниевые сплавы Справочник, т 1–2, М, 1978

М Б Альтман

МА́ГНИЯ СУЛЬФА́Т $MgSO_4$, бесцв. кристаллы; до 1010 °С устойчива α-форма с ромбич. решеткой ($a = 0{,}482$ нм, $b = 0{,}672$ нм, $c = 0{,}833$ нм), при 1010–1137 °С – β-модификация также с ромбич. решеткой; ΔH^0 перехода $\alpha \rightarrow \beta \sim 3$ кДж/моль; т. пл. 1137 °С; плотн. 2,66 г/см^3; C^0_p 96,40 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −1288,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл} \sim 14{,}6$ кДж/моль; S^0_{298} 91,6 Дж/(моль·К). Р-римость в воде (г в 100 г): 35,5 (20 °С), 68,3 (100 °С). Т. кип. насыщ. р-ра (75 г $MgSO_4$ в 100 г H_2O) 108 °С; т. пл. эвтектики (20,5 г $MgSO_4$ в 100 г H_2O) −3,9 °С; d^{20}_4 10%-, 20%- и 26%-ных водных р-ров соотв. 1,1034, 1,1998 и 1,2961. Образует кристаллогидраты с 1–7 и 12 молекулами воды. При комнатной т-ре из водных р-ров кристаллизуется гептагидрат, выше 48 °С гексагидрат, а выше 67,5 °С – моногидрат. Гидраты полностью обезвоживаются при 320–330 °С. Безводный $MgSO_4$ при 1100–1200 °С разлагается на MgO, SO_2 и O_2. При 700–900 °С восстанавливается углем ($2MgSO_4 + C \rightarrow 2MgO + 2SO_2 + CO_2$). Из водных р-ров, содержащих М с. и NaCl, при пониж. т-рах кристаллизуется $Na_2SO_4\cdot 10H_2O$.

В природе М.с. содержится в морской воде, встречается в виде минералов кизерита, эпсомита и гексагидрита. Кизерит $MgSO_4\cdot H_2O$ – бесцв. кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0{,}752$ нм, $b = 0{,}769$ нм, $c = 0{,}689$ нм, $\beta = 116{,}1°$, $z = 4$, пространств. группа $C2/n$); плотн. 2,6 г/см^3; твердость по Моосу 3,5; в воде, даже при нагр., раств. очень медленно. Эпсомит (горькая соль) $MgSO_4\cdot 7H_2O$ – бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой ($a = 1{,}187$ нм, $b = 1{,}200$ нм, $c = 0{,}688$ нм, $z = 4$; пространств. группа $P2_12_12_1$); плотн. 1,68 г/см^3; твердость по Моосу 2–2,5, в воде легко растворяется.

Гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ – кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 1{,}011$ нм, $b = 0{,}721$ нм, $c = 2{,}441$ нм, $\beta = 98{,}57°$, $z = 8$, пространств. группа $C2/c$); плотн. 1,70 г/см^3. М.с. образует с рядом солей щелочных металлов двойные соли, нек-рые из них встречаются в природе: каинит $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, астраханит $Na_2SO_4 \times MgSO_4 \cdot 4H_2O$, полигалит $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \times 2H_2O$, лангбейнит $2MgSO_4\ K_2SO_4$ и др.

М с добывают из прир рассолов морского типа (выделяется после осаждения NaCl путем дробной кристаллизации) и твердых соляных отложений. Его получают также карбонизацией суспензии, содержащей гипс и MgO или обожженный доломит $CaMg(CO_3)_2$, как побочный продукт при получении H_3BO_3 обработкой ашарита $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ серной к-той.

Используют М с как сырье для получения MgO, в произ-ве магнезиальных цементов, в качестве утяжелителя хлопка и шелка, протравы при крашении тканей, как наполнитель бумаги, спазмолитич., слабительное и желчегонное лек. ср-во.

Лит. см. при ст. *Галургия* *В. И. Ксензенко, Д. С. Стасиневич*

МАЗУ́Т (возможно, от араб. махзулат – отбросы), жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350–360 °С. М. – смесь углеводородов (мол. м. 400–1000), нефтяных смол (мол. м. 500–3000 и более), асфальтенов, карбенов, карбоидов и орг. соед., содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca). Физ.-хим. св-ва М. зависят от хим. состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций и характеризуются след. данными: вязкость 8–80 мм^2/с (при 100 °С), плотн. 0,89–1 г/см^3 (при 20 °С), т. заст. 10–40 °С, содержание S 0,5–3,5%, золы до 0,3%, низшая теплота сгорания 39,4–40,7 МДж/кг. Типичное распределение смолисто-асфальтеновых в-в в М.:

	Смолы	Асфальтены	Карбены и карбоиды
Мазут атм. перегонки			
сернистая нефть	13,6	0,9	0,03
малосернистая нефть	14,0	0,1	0,03
Мазут вторичной переработки нефти	10,2	8,4	0,9

М. применяют в качестве топлива для паровых котлов, котельных установок и пром. печей (см. *Котельные топлива*). Выход М. составляет ок. 50% по массе в расчете на исходную нефть. В связи с необходимостью углубления ее переработки М. во все большем масштабе подвергают дальнейшей переработке, отгоняя под вакуумом дистилляты, выкипающие в пределах 350–420, 350–460, 350–500 и 420–500 С. Вакуумные дистилляты применяют как сырье для получения моторных топлив и дистиллятных смазочных масел. Остаток вакуумной перегонки М. используют для переработки на установках термич. крекинга и коксования, в произ-ве остаточных смазочных масел и битума (см. *Гудрон*).

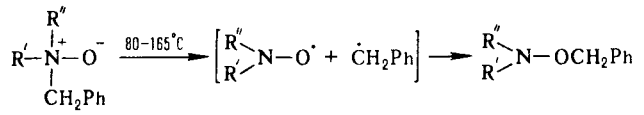
Лит. Сергиенко С. Р., Высокомолекулярные соединения нефти, 2 изд., М., 1964, Эйглин Б. А., Применение жидких топлив при низких температурах, 3 изд., М., 1980 *А. Ф. Горенков*

МА́ЙЗЕНХАЙМЕРА ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, изомеризация N-оксидов третичных аминов в О-замещенные гидроксиламины при нагр. в р-ре щелочи или при фотолизе:

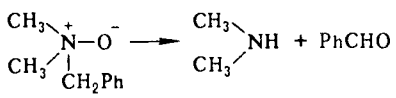
$$RR'R''\overset{+}{N}-O^- \rightarrow R'R''NOR$$

обычно R – CH_2Ar, $CHAr_2$, CAr_3, аллил, замещенный аллил, циклоалкенил, R′ и R″ – Alk, Ar. Выходы продуктов 40–80%.

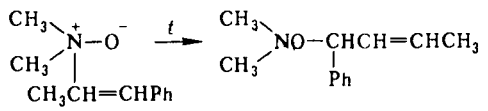
Механизм р-ции зависит от характера мигрирующей группы. В случае заместителей R, не содержащих атомы Н при β-углеродном атоме, происходит гомолитич. расщепление связи N—R с образованием радикальной пары и послед. рекомбинацией, напр.:



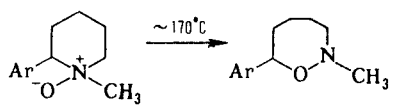
Побочные р-ции – димеризация радикалов, гидратация исходных N-оксидов, элиминирование по Коупу, окислит.-восстановит. расщепление, напр.:



В случае аллильных заместителей имеет место сигматропная перегруппировка, напр.:



При нагр. циклич. N-оксидов происходит расширение цикла, напр.:



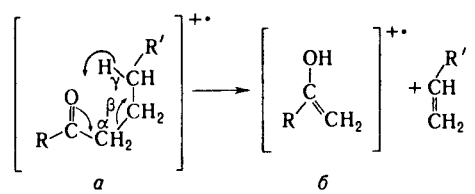
В р-цию, подобную М. р., вступают также нитроны, напр.:

Р-ция открыта Я. Майзенхаймером в 1919.

Лит. Общая органическая химия, пер. с англ., т. 3, М., 1982, с. 72, 233, 249, 435, Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd 10, Tl 1, Stuttg., 1971, S. 1172–81, Bremmer J. B. [a. o.], «Austral. J. Chem.», 1980, v. 33, № 4, p. 833–41, там же, v. 33, № 6, p. 1323–34, Banks R. E. [a. o.], «J. Fluor. Chem.», 1981, v. 17, № 1, p. 85–91 *К. В. Вацуро.*

МАКА́РОВА ФА́ЗЫ, см. *Интерметаллиды.*

МАК-ЛА́ФФЕРТИ ПЕРЕГРУППИРО́ВКА, протекает при масс-спектрометрич. исследованиях орг. соед., содержащих ненасыщ. группу C=X (X = O, N, C, S). Заключается в миграции атома Н в катион-радикале (мол. ионе) исследуемого соед. от γ-атома С к атому X через 6-членное переходное состояние, напр.:



а *б*

М.-Л. п. впервые обнаружена Ф. Мак-Лафферти в 1956 при изучении алифатич. кетонов и карбоновых к-т (X = O). Характерна также для алкенов, альдегидов, сложных эфиров, амидов, тиокетонов, тиоэфиров, оксимов, гидразонов, азометинов, нитрилов и др.

Перегруппировка региоселективна. Легкость протекания р-ции определяется расстоянием между группой CX и атомом Н в γ-положении, к-рое не должно превышать 0,18 нм. Протекание перегруппировки в каждом случае доказывается изучением дейтеромеченых соед., наличием в масс-спектре метастабильного пика, отвечающего переходу *а* в *б*, а также исследованием распада катион-радикала *а* методом тандемной масс-спектрометрии.

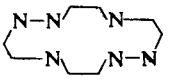
М.-Л. п. используется для определения строения орг. соединений.

Лит Вульфсон Н С, Заикин В Г, Микая А И, Масс-спектрометрия органических соединений, М, 1986, Zollinger M, Seibl J, «Org Mass Spectrom», 1985, v 20, № 11, p 649 61 *Д В Давыдов*

МАКОВОЕ МАСЛО, см. *Растительные масла.*

МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ, содержат в молекуле макрогетероцикл гл. обр. из 16 или 14 атомов (скелеты цикла представлены ф-лами соотв. I и II).

I

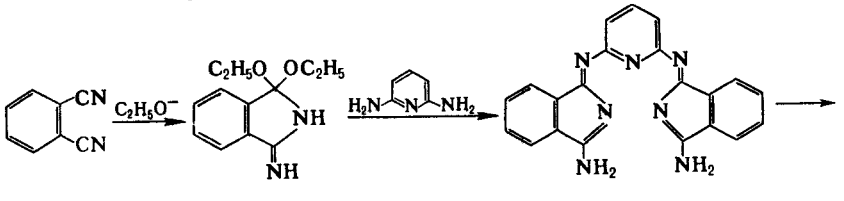


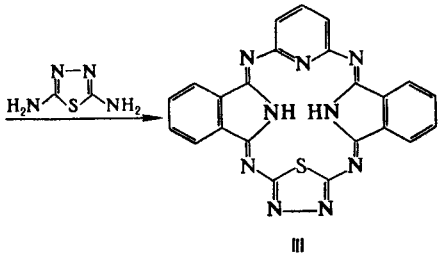
II

Макроцикл построен из четырех одинаковых или разных (соотв. симметричные и несимметричные М. к.) гетероароматич. или ароматич. остатков, связанных мостиками из атомов С или N. Большинство М. к. способно образовывать прочные комплексы с атомами Cu, Ni, Fe, Mg и др. металлов. Цвет – от глубокого синего и зеленого до желтого в зависимости от числа π-электронов в сопряженной системе макроцикла или отсутствия сопряжения, характера заместителей и металла-комплексообразователя.

Важнейшие М. к.– *фталоцианиновые красители* (симметричные М. к.), содержащие октаазациклогексадекановое кольцо (ф-ла I; X = Y = N). Структурные аналоги фталоцианинов – *порфирины,* имеющие тетраазациклогексадекановое кольцо (X = C, Y = N).

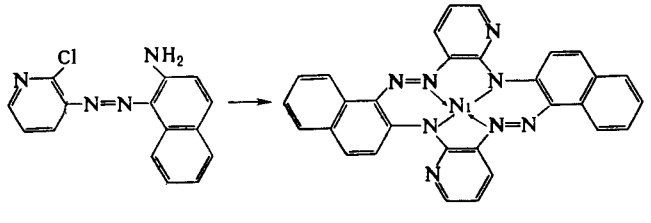
Несимметричные М. к. получают ступенчатым синтезом нециклич. фрагментов с послед. их циклизацией; пример – синтез оранжевого красителя ф-лы III взаимод. фталодинитрила с 2,6-диаминопиридином в спирте в присут. алкоголята с послед. обработкой 2,5-диамино-3,4-тиадиазолом:





III

М. к., содержащие гексаазациклотетрадекановое кольцо (ф-ла II), получают циклизацией *о*-амино-*о'*-галогеназосоединений или смеси *о,о'*-диамино- и *о,о'*-дигалогеназосоединений в присут. солей металлов. Напр., М. к. темно-зеленого цвета ф-лы V синтезируют кипячением азокрасителя IV с $(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$ в ДМФА в присут. K_2CO_3:



IV V

М. к. пигменты для крашения пластмасс и в полиграфии, дисперсные красители для синтетич. волокон.

Лит Степанов Б И, Введение в химию и технологию органических красителей, 3 изд, М, 1984 *С И Попов*

МАКРО- И МИКРОКОМПОНЕ́НТЫ в радиохимии, компоненты систем, содержащих радионуклиды. Макрокомпонент (обычно нерадиоактивный или слабо радиоактивный) находится в системе в значительной массовой концентрации, а микрокомпонент (обычно радиоактивный) присутствует в виде примеси. Точные границы концентраций, в пределах к-рых в-во можно отнести к макро- или микрокомпоненту, не определены. Обычно принимают, что концентрация макрокомпонента должна быть настолько большой, чтобы его содержание как во всей системе, так и в отдельных ее фазах можно было достаточно точно определить обычными аналит. методами. Граница концентрации в-ва, ниже к-рой его можно считать микрокомпонентом, в разных системах варьирует от 1 до 10^{-10} мол.% и менее. Термодинамически микрокомпонент – это в-во, наличие к-рого в системе не вызывает существ. изменения коэф. термодинамич. активности макрокомпонента. Если макрокомпонент первоначально находился в системе в газообразной фазе или в р-ре, то при определенных условиях (понижение т-ры, удаление р-рителя, изменение pH и т. п.) он способен образовать собственную твердую или жидкую фазу, а микрокомпонент неизменно остается в паре или р-ре. Если микрокомпонент диссоциирует в р-ре на ионы, то произведение концентраций ионов значительно ниже произведения р-римости микрокомпонента (см. *Произведение активностей*).

Наиб. важны особенности распределения микрокомпонента между фазами гетерог. системы. В случае двух фаз – пара и жидкости – распределение микрокомпонента обычно подчиняется *Генри закону.* Если в первоначально гомогенной системе (газообразной или жидкой) формируется (или вносится в готовом виде) твердая фаза, то микрокомпонент переходит в твердую фазу в результате адсорбции и (или) соосаждения. В случае соосаждения распределение микрокомпонента между паром (жидкостью) и твердой фазой в зависимости от состава системы и условий может подчиняться правилу Хлопина, правилу Фаянса–Панета или др. (см. *Соосаждение*).

Микрокомпонент способен полностью адсорбироваться на примесных твердых микрочастицах, в результате чего возникает т. наз. псевдоколлоид и поведение микрокомпонента в системе существенно изменяется. Так, из-за образования псевдоколлоидов при электролизе р-ров может не выполняться *Нернста уравнение.*

Хотя особенности распределения микрокомпонентов в гетерог. системах обычно изучают с помощью радионуклидов, в действительности поведение микрокомпонента практически не зависит от того, содержит он радиоактивные атомы или нет (небольшие различия м. б. связаны с появлением локальных зарядов при радиоактивном распаде). Изучение поведения микрокомпонентов в гетерог. системах важно для разработки методов получения особо чистых в-в, катализаторов, полупроводниковых материалов и т. п., при изучении миграции радионуклидов в окружающей среде.

Лит Старик И Е, Основы радиохимии, 2 изд, Л, 1969, Мелихов И В, Меркулова М С, Сокристаллизация, М, 1975, Радиоактивные индикаторы в химии Основы метода, 3 изд, М, 1985 *С С Бердоносов*

МАКРОКИНЕ́ТИКА (от греч. makrós – большой и kinētikós – приводящий в движение), изучает кинетич. закономерности хим. р-ций, к-рые сопровождаются одновременно протекающими в системе процессами переноса в-ва, энергии, электрич. заряда, импульса. В более узком понимании задачей М. является изучение влияния на скорость хим. р-ций массо- и теплопереноса. Диффузия часто существенно сказывается на протекании хим. р-ции, особенно в тех случаях, когда реагенты находятся в разных фазах (системы газ жидкость, газ твердое тело) или превращ. возможно

только на пов-сти (гетерогенно-каталитич р-ции, электрохим р-ции), а также если р-ция сопровождается физ.-хим превращением реагирующих в-в или продуктов (кристаллизацией, растворением) Теплопроводность, к-рая выравнивает т-ру в системе, влияет на скорость р-ций, характеризующихся большим тепловым эффектом или сильной зависимостью скорости от т-ры (тепловой взрыв, горение) Во мн случаях р-ция происходит в потоках и на ее кинетич особенности влияет конвективный перенос, с другой стороны, р-ция сама может изменять поле скоростей, поскольку, напр, вязкость среды зависит от хим состава и т-ры

М рассматривает хим р-цию в макроскопич системе в условиях, когда потоки в-ва и (или) тепла не успевают обеспечить одинаковое ее протекание одновременно в разных частях системы В результате в системе возникают неоднородности, приводящие к локализации р-ции и характеризуемые внутр пространств масштабами, к-рые зависят от физ и физ.-хим св-в системы Макрокинетич анализ включает выявление таких масштабов и связанных с ними кинетич (макрокинетич) закономерностей, что необходимо для научного прогнозирования при расчете и проектировании хим реакторов, мат моделировании химико-технол процессов С другой стороны, в ряде случаев М позволяет судить о механизмах хим р-ций и процессов переноса

В данной статье рассматривается общий подход к количеств описанию одновременно протекающих в макроскопич системе хим р-ции и процессов переноса и обсуждаются нек-рые важные макрокинетич закономерности Этот подход применим для изучения не только хим р-ций, но и любых физ.-хим превращ, осложненных одновременно протекающими процессами переноса В основе подхода лежит представление о локальном термодинамич равновесии (см *Термодинамика необратимых процессов*) Систему рассматривают состоящей из множества термодинамически равновесных подсистем, каждая из к-рых характеризуется набором локальных параметров – т-рой, давлением, составом (концентрациями компонентов) и др (в дальнейшем такие параметры обозначаются буквой φ) Наблюдаемый в неравновесной системе процесс однозначно связан с изменением пространств распределения параметров φ, расчет к-рого проводится на основе макроскопич ур-ний баланса массы, энергии и т п

Характерные пространственные масштабы и времена. Для составления ур-ний материального баланса наблюдаемый в системе сложный процесс представляют состоящим из отдельных стадий, каждая из к-рых связана с изменением в пространстве и времени по определенному закону одного или неск параметров φ Это – хим р-ции, рассматриваемые с учетом принятого механизма, процессы переноса, фазовые превращения Стадии м б последовательными и параллельными Напр, последоват стадиями являются перенос к.-л компонента к зоне р-ции и его хим превращ в этой зоне Перенос в-ва, осуществляемый по разным механизмам, напр мол диффузия и конвекция,– параллельные стадии

Каждая из стадий переноса ответственна за обмен в-вом, энергией и (или) импульсом на нек-ром характерном пространственном масштабе L, к-рый является метрич характеристикой области ее протекания С каждой из стадий связано характерное время t_i^{φ}, за к-рое изменение параметра φ в ходе i-й стадии (при условии «замороженности» всех остальных стадий) становится сравнимым по порядку величины с макс изменением этого параметра в результате рассматриваемой стадии Если стадия является процессом релаксац типа т е внешние (граничные) условия допускают существование единств предельного равновесного или стационарного состояния, к к-рому стремится система, t_i^{φ} наз временем релаксации

Скорость каждой стадии м б выражена феноменологич ур-нием (напр, законом действующих масс для хим р-ции, ур-нием Фика для диффузии, ур-нием Фурье для теплопроводности, ур-нием Ньютона для вязкого течения) или кинетич ур-нием, установленным на основе представлений о механизме процесса Часто эти ур-ния линейны относительно параметров φ или их производных Напр, скорость р-ции первого порядка линейно зависит от концентрации реагентов, а потоки в-ва, тепла или импульса обычно пропорциональны градиентам концентрации, т-ры или скорости течения среды Соответствующие коэф пропорциональности (константа скорости k коэффициент мол диффузии $D_{мол}$, температуропроводность $\varkappa$, кинематич вязкость ν) являются эмпирич постоянными, зависящими только от физ св-в среды (и от т-ры, в случае неизотермич процессов)

Для решения ур-ний баланса, составленных с учетом скоростей всех стадий, эти ур-ния обычно приводят к безразмерному виду Для этого заменяют параметры φ на отношения этих параметров к нек-рым их характерным значениям, а пространств координаты заменяют их отношениями к характерному пространств размеру рассматриваемой системы В получающейся новой системе ур-ний появляются безразмерные числа (критерии), к-рые можно представить как отношения характерных времен t_i^{φ} стадий Нахождение этих критериев позволяет качественно анализировать изучаемый процесс выявлять внутр пространств масштабы, устанавливать возможность протекания процесса в разл режимах и критич условия существования этих режимов Для многих практически важных случаев критерии значительно отличаются от единицы, т е характерные времена соответствующих стадий сильно различаются, что и определяет тот или иной режим процесса

Помимо этого, безразмерные критерии связаны со значениями масштабов L поскольку процессы переноса, в отличие от хим р-ций или фазовых превращ, идут с характерными временами, к-рые зависят от L, причем по-разному Так, для мол диффузии $t_{мол} = L^2/D_{мол}$, а для конвективного переноса в ламинарном потоке жидкости или газа, движущемся со скоростью u, $t_{конв} = L/u$ Установление конкретных зависимостей безразмерных критериев от масштабов L позволяет использовать М для решения проблем *масштабного перехода*

Макрокинетический режим рассматриваемого процесса при заданных внеш условиях определяется лимитирующей стадией, т е стадией с макс характерным временем В случае процесса, состоящего из неск последоват стадий, связанных с изменением одного и того же параметра φ (концентрации реагента, т-ры и т п), характерное время лимитирующей стадии значительно превосходит характерные времена остальных (более быстрых) стадий и скорость всего процесса практически равна скорости лимитирующей стадии Знание лимитирующей стадии позволяет упростить мат анализ процесса, заменив часть дифференц ур-ний баланса более простыми термодинамич соотношениями между текущими квазиравновесными значениями тех параметров, за релаксацию к-рых ответственны «быстрые» стадии

Рассмотрим, напр, в качестве двух последоват стадий мол диффузию и хим р-цию с характерными временами $t_{мол}$ и t_x соответственно Отношение этих времен обычно наз критерием Дамкелера Da Если на масштабе L выполняется условие $Da \ll 1$, то за время порядка $t_{мол}$ успевает установиться диффузионное равновесие, т е система оказывается однородной по составу, а концентрации каждого компонента в разных фазах системы связаны термодинамич соотношениями через коэф распределения Это – т наз кинетич режим, при к-ром изменение концентраций компонентов определяется только скоростью собственно хим превращения и м б рассчитано по законам хим кинетики С ростом L увеличивается $t_{мол}$, что в конечном счете приводит к диффузионному режиму (условие $Da \gg 1$), при к-ром за время порядка t_x в каждой точке реакц зоны устанавливается хим равновесие, а наблюдаемая скорость процесса определяется исключительно доставкой компонентов к зоне р-ции

Сопоставление параллельных стадий процесса, связанных с изменением одного и того же параметра φ, дает информацию о наличии в системе собственных (внутренних) пространств масштабов Если, напр, на нек-ром масштабе L

существуют два или более механизма переноса одной и той же субстанции (в-ва или тепла), превалировать будет механизм с наименьшим временем релаксации параметра φ Пусть, напр , в области масштаба L с источником в-ва на границе возможны конвективный перенос в-ва в ламинарном потоке и его мол диффузия, характерные времена $t_{конв}$ и $t_{мол}$ соответственно Если L достаточно мал, то т наз диффузионное число Пекле $Pe_{диф} = t_{мол}/t_{конв} = uL/D_{мол} \ll 1$ и массоперенос происходит по законам мол диффузии С ростом L число $Pe_{диф}$ растет и на нек-ром характерном масштабе $L_D = D_{мол}/u$ $Pe_{диф} = 1$ При дальнейшем увеличении L начинает превалировать конвективный перенос Тем не менее даже при $Pe_{диф} \gg 1$ вблизи границы области в слое толщиной $L_D \ll L$ мол перенос остается преобладающим механизмом переноса Значение L_D зависит только от физ св-в среды и является примером внутр пространств масштаба, выявляемого сравнением характерных времен $t_{конв}$ и $t_{мол}$

В реальных системах может существовать целый спектр таких пространств масштабов Напр , при растворении тонкой пластины в набегающем на нее ламинарном потоке жидкости возникает диффузионный пограничный слой, толщина к-рого м б определена приравниванием характерных времен диффузии и конвекции При больших значениях т наз теплового числа Пекле $Pe_{тепл} = t_т/t_{конв} = uL/\varkappa \gg 1$ аналогично возникает тепловой пограничный слой, а при больших числах Рейнольдса Re, равных отношению характерных времен вязкого и инерционного переноса импульса при вынужденной конвекции ($t_в = L^2/\nu$ и $t_{конв}$ соотв), - вязкий пограничный слой

Для характеристики физ св-в среды используют безразмерные критерии, связывающие характерные времена переноса разных субстанций по одному и тому же механизму число Прандтля $Pr = t_т/t_в = \nu/\varkappa$, число Шмидта $Sc = t_{мол}/t_в = \nu/D_{мол}$, число Льюиса $Le = Pr/Sc = t_T/t_{мол} = D_{мол}/\varkappa$ и др , к-рые используются также при определении условий физ подобия (см *Подобия теория*)

В тех случаях, когда методы мат физики не позволяют решить систему ур-ний баланса, безразмерные критерии позволяют обобщить эксперим материал и представить его в виде эмпирич закономерностей

Квазигомогенное приближение. Многие реальные системы отличаются крайне нерегулярной геом структурой, характеризуемой широким спектром пространств масштабов Это - всевозможные аэрозоли, суспензии, газовзвеси, эмульсии, барботажные слои, композитные и пористые материалы, слои катализаторов и т п Неоднородности (структурные уровни) в таких системах существенно различаются по порядку величины Напр , в реакторе с неподвижным слоем катализатора можно выделить по крайней мере три характерных пространств масштаба высота слоя H, радиус зерна r, радиус пор ρ

Определение скоростей отд стадий наблюдаемого в таких системах процесса часто проводят в рамках т наз квазигомогенного приближения Оно основано на представлении неоднородной системы в виде совокупности взаимопроникающих и взаимодействующих континуумов с эффективными распределенными параметрами φ Такое представление можно провести феноменологически, на основании эмпирич законов (типа закона Дарси, см *Фильтрование*) Др подход связан с последовательным рассмотрением процесса на каждом из структурных уровней (иерархич построение) Нерегулярная геом структура пространства обусловливает случайный (флуктуационный) характер распределения т-р, концентраций, потоков реагентов и т п , причем спектр пространств масштабов флуктуаций параметров φ коррелирует со спектром характерных пространств масштабов системы Напр , в случае гетерогенно-каталитич р-ций потоки реагентов флуктуируют на масштабе ρ вследствие случайной ориентации пор в зерне катализатора, на масштабе r из-за особенностей фильтрации газа в промежутках между соседними зернами, на масштабе H - вследствие случайного характера упаковки зерен в слое

При иерархич построении квазигомогенного приближения производят операцию осреднения (сглаживания) флуктуаций порядка предыдущего (мелкомасштабного) структурного уровня Для этого необходимо, чтобы характерный масштаб l предыдущего уровня был много меньше характерного масштаба L последующего уровня и система содержала на уровне L макроскопически большое число неоднородностей масштаба l Кроме того, должен существовать промежут размер λ ($l \ll \lambda \ll L$) такой, чтобы параметры φ после осреднения по объему $\sim \lambda^3$ (или пов-сти $\sim \lambda^2$) представлялись уже не флуктуирующими, а регулярными ф-циями пространств координат с характерным масштабом изменения L Масштаб λ значительно превышает характерное расстояние, на к-ром взаимодействуют флуктуации масштаба l - т наз радиус корреляции Область осреднения размера λ наз элементарным физ объемом (или макроточкой) Напр , для процесса хим абсорбции газа жидкостью в двухфазном реакторе барботажного типа l соответствует масштабу газового пузыря, а L - размеру реактора Осреднение концентрации компонентов в каждой фазе проводят по элементарному объему λ^3, содержащему достаточно большое число пузырей, но значительно уступающему объему реактора Линейный размер λ выбирается с учетом интенсивности локального гидродинамич перемешивания Объем λ^3 рассматривается как макроточка с эффективными (т е усредненными по времени наблюдения) значениями коэффициентов массоотдачи, уд тепловыделения, распределения в-в между фазами и т п , к-рые необходимы для составления кинетич ур-ний отдельных стадий Ур-ния баланса массы и энергии затем составляют с учетом перемешивания в масштабе всего реактора

Иерархич подход с операцией осреднения успешно применяют при описании процессов в пористых материалах с участием жидких и газообразных в-в или несмешивающихся жидкостей, а именно газофазных р-ций на нанесенных жидких катализаторах, каталитич гидрирования и окисления жидких углеводородов, электрохим разложения жидких реагентов с выделением газообразных продуктов, пропитки и сушки пористых материалов, многофазной фильтрации В рамках этого подхода удалось рассчитать эффективные коэф переноса компонентов в пористом материале и объяснить мн эксперим эффекты, напр вынос растворенных компонентов на внеш пов-сть и в макропоры (см *Сушка*)

Квазигомогенное приближение может оказаться неприменимым при изучении М неупорядоченных систем с широким спектром пространств масштабов, если радиус корреляции флуктуаций по порядку величины сравним с размером системы L Такая ситуация может возникнуть, напр , при хим р-циях в турбулизованных потоках, развитых псевдоожиженных и барботажных слоях, где масштабы флуктуаций скоростей и газосодержания в определенных условиях достигают размеров аппарата, а также при многофазных процессах в пористых средах, ионообменных мембранах и др Наличие крупномасштабных флуктуаций экспериментально проявляется прежде всего в зависимости эффективных эмпирич постоянных (напр , коэф межфазного обмена или продольной диффузии для псевдоожиженного и барботажного слоев) от размера системы L Для количеств анализа сильно флуктуирующих систем перспективны методы, развитые в теории фазовых переходов второго рода, когда в окрестности критич точки сильно флуктуируют параметры порядка (см *Критические явления*)

Нелинейные эффекты в М. В большинстве химико-техно т процессов имеются стадии с нелинейной зависимостью скорости изменения параметров φ от значений этих параметров или их производных Причиной нелинейности м б вид кинетич ур-ния хим р-ции, аррениусовская зависимость ее кинетич констант от т-ры, зависимость поверхностного натяжения от состава фаз (в случае гетерог р-ций), появление при фазовых переходах первого рода метастабильных фаз, к-рые кинетически устойчивы (напр пересыщение р-ра) и др Характерные времена t_i^{φ} для разл таких стадий i и параметров φ взаимозависимы, поскольку сами зависят от

текущих значений параметров φ. В результате возникают сложные динамич. закономерности, локализация хим. р-ции может приводить к режимам с пространственной или временной периодичностью параметров φ или даже со стохастическим (случайным) их изменением.

К важным нелинейным эффектам относится появление в системе самоподдерживающихся подвижных или неподвижных структур (автоволн), образованных, напр., неоднородным распределением концентраций промежут. соед., к-рые катализируют послед. хим. превращения (см. *Автокатализ*). Кинетич. ур-ние соответствующей хим. стадии процесса является нелинейным, и диффузия компонентов системы может приводить к тому, что однородное распределение концентраций реагирующих в-в и продуктов становится неустойчивым (т. наз. диффузионная неустойчивость). В системе возникают стационарные (неподвижные) автоволны. Примером подвижной автоволны является фронт пламени при цепном горении; движение фронта обусловлено диффузией активных центров разветвленной цепной р-ции.

Макрокинетич. анализ показывает, что в случае сложного динамич. поведения системы всегда имеются две или более последоват. стадии со сравнимыми по величине характерными временами, причем хотя бы одна из них является нелинейной. Между стадиями возникает положит. обратная связь, что и приводит к появлению неустойчивости состояний, точек бифуркации, гистерезисных явлений, множественности стационарных состояний и т. п. Так, в случае экзотермич. р-ции с существенно нелинейной зависимостью константы скорости (а значит, и характерного времени t_x) от т-ры возможны условия, при к-рых стационарный профиль т-ры становится неустойчивым и возникает тепловой взрыв (см. *Воспламенение*). Взаимозависимость стадий тепловыделения вследствие хим. р-ции и теплоотвода в окружающую среду приводит к гистерезисным явлениям (явления «зажигания» и «потухания» р-ции).

При хим. р-ции, сопровождающейся фазовым превращ. продукта, часто наблюдается образование пространственно-периодич. структур (слоистые минералы и горные породы, биол. формообразование и т. п.). Примером может служить образование т. наз. кольцеЛизеганга – выпадение твердых осадков в среде геля при взаимной диффузии двух реагентов (явление открыто П. Е. Лизегангом в 1896). Кольца Лизеганга наблюдаются в среде как искусственных, так и синтетич. гелей – агарового, желатины, силикагеля полиакриламидного и т. п.; осадки представляют собой галогениды и хроматы тяжелых металлов, мелкодисперсные частички своб. металлов. Объяснение этого явления состоит в том, что в системе существует концентрац. предел пересыщения, по достижении к-рого начинается быстрая кристаллизация. Повторное достижение предела пересыщения возможно лишь на определенном расстоянии от уже сформировавшегося осадка, к-рое определяется скоростью мол. диффузии компонентов и величиной критич. пересыщения.

В р-циях каталитич. разложения на тонкопористом зерне смачивающих жидких реагентов, напр. гидразина, наблюдается периодич. чередование стадий пропитки катализатора жидким реагентом под действием капиллярных сил и вытеснения жидкости из зерна выделяющимися газообразными продуктами. Это обусловлено существованием метастабильных полимолекулярных пленок жидкости, к-рые остаются в заполненных газом порах и теряют устойчивость при определенных условиях. Существенно, что характерный период колебаний всегда оказывается порядка характерного времени р-ции и, следовательно, нелинейным образом зависит от т-ры.

Диффузионная кинетика – раздел М., изучающий кинетич. закономерности хим. р-ций (гомогенных и гетерогенных), на скорость к-рых влияет диффузия (молекулярная, конвективная или турбулентная). Взаимное влияние р-ции и диффузии становится заметным на внутр. пространств. масштабе L_x, получающемся из приравнивания их характерных времен, т. е. при значениях критерия Дамкёлера $Da \approx 1$. На этом масштабе в системе возникают градиенты концентраций реагирующих в-в.

Рассмотрим, напр., возможные макрокинетич. режимы гомогенной необратимой р-ции второго порядка между в-вами А и В, к-рая протекает в конденсир. фазе I, находящейся в контакте с газовой фазой II. Один из реагентов, напр. А, нелетучий и до начала р-ции равномерно распределен в конденсир. фазе I, реагент В находится в газовой фазе II и поступает в фазу I через границу раздела, на к-рой практически мгновенно устанавливается межфазное равновесие, т. е. стадия растворения В является «быстрой». Перенос обоих реагентов в фазе I осуществляется по механизму мол. диффузии с коэф. D_A и D_B соотв.; при $D_A \leqslant D_B$ р-ция протекает при наличии градиентов концентраций А и В в фазе I. В простейшем случае система характеризуется единств. линейным масштабом L, определяемым как объем фазы I, приходящийся на единицу пов-сти раздела фаз. Обозначим через t_x^A характерное время р-ции по реагенту А при равиовесной концентрации реагента В, t_x^B – характерное время р-ции по реагенту В при исходной концентрации реагента А в фазе I. При $t_x^B \gg t_x^A$ расходование В в результате хим. р-ции не влияет на его диффузию в глубь фазы I и результирующий процесс происходит в нестационарном режиме абсорбции В. При $t_x^B \ll t_x^A$ за время $t \sim t_x^B$ устанавливается характерная глубина проникновения р-ции $L_x = (D_B t_x^B)^{1/2}$, к-рая за время $t \ll t_x^A$ практически не меняется. В дальнейшем ($t \gg t_x^A$) при $L \gg L_x$ р-ция протекает в диффузионном режиме в узкой зоне шириной L_x, к-рая движется в глубь фазы I со скоростью, пропорциональной $t^{-1/2}$ (режим мгновенной р-ции при плоской границе раз). Увеличивая значения безразмерных критериев t_x^A/t_x^B и D_B/D_A, можно во много раз уменьшить эту скорость по сравнению со скоростью диффузии В в фазу I в отсутствие р-ции. На этом основан ряд практич. способов замедления нежелат. явлений, напр. окислит. деструкции полимеров. Добавление в полимерную матрицу высокодисперсных металлов или их низших оксидов, практически мгновенно связывающих кислород, приводит к появлению фронта мгновенной р-ции, к-рый не позволяет кислороду проникать внутрь полимерного образца и тем самым предохраняет его от деструкции.

При наличии в фазе I наряду с мол. диффузией реагентов их конвективного перемешивания с эффективным коэф. массопереноса $u_{эфф}$ и характерным временем $t_{конв} = L/u_{эфф}$ градиенты концентраций реагентов сосредоточены вблизи пов-сти раздела фаз внутри диффузионного пограничного слоя толщиной $L_D = D_B/u_{эфф} \ll L$. Если $L_x \gg L_D$, р-ция протекает во всем объеме фазы I в кинетическом (при $t_{конв} \ll t_x^B$) или диффузионном (при $t_{конв} \gg t_x^B$) режиме и практически не влияет на скорость поглощения В фазой I. В случае быстрой р-ции ($L_x < L_D$) область ее протекания L_x уменьшается, а скорость абсорбции увеличивается с уменьшением t_x^B (пленочный режим); в пределе лимитирующей стадией всего процесса может стать диффузионный перенос В в фазе II.

Более сложными оказываются св-ва системы, в к-рой имеется неск. характерных пространств. масштабов, существенно различающихся по порядку величины. Рассмотрим, напр., пористое зерно катализатора характерного размера r с порами характерного радиуса ρ. На масштабе поры ρ критерий Дамкёлера $Da_\rho = t_{мол}/t_x = \rho^2/D_{мол}\, t_x$, где $D_{мол}$ – коэф. диффузии в поре. При $Da_\rho \ll 1$ в поре устанавливается диффузионное равновесие и гетерогенно-каталитич. р-ция протекает по всей ее пов-сти. Напротив, при $Da_\rho \gg 1$ р-ция не успевает продвинуться в глубь поры и концентрация по крайней мере одного из реагентов в ней равна нулю. Для характеристики эффективности использования внутр. пов-сти поры вводят т. наз. характерную глубину $L_{x,\rho}$ проникновения р-ции в пору. Ее определяют из условия равенства характерных времен диффузионного перемешивания реагентов на масштабе $L_{x,\rho}$ и хим. превращения: $L_{x,\rho} = (D_{мол}\, t_x)^{1/2}$.

Описание процесса в зерне можно провести в рамках метода осреднения в квазигомогенном приближении, если

зерно рассматривать как гомогенную среду с эффективным коэф. диффузии $D_{эфф}$, к-рый отличается от коэф. диффузии в поре множителем порядка единицы Критерий Дамкёлера на масштабе зерна $Da_r = r^2/D_{эфф}\, t_x$ характеризует глубину проникновения р-ции в зерно катализатора При $Da_r \gg 1$ р-ция протекает во всем объеме зерна, а при $Da_r \ll 1$ – в тонком слое у пов-сти Масштаб $L_{x,r}$, на к-ром характерные времена диффузии и р-ции совпадают, наз глубиной проникновения р-ции в зерно $L_{x,r} = (D_{эфф}\, t_x)^{1/2}$.

Анализ характерных времен процессов внутри и вне зерна позволяет выделить четыре предельных режима протекания р-ции. 1) внутрикинетич режим, лимитирующая стадия – р-ция в объеме зерна, наблюдаемая энергия активации совпадает с аррениусовской; 2) внутридиффузионный режим, лимитирующая стадия - диффузия одного из реагентов в объеме зерна, наблюдаемая энергия активации равна половине аррениусовской; 3) внешнекинетич. режим, лимитирующая стадия р-ция на внеш пов-сти зерна, наблюдаемая энергия активации совпадает с аррениусовской; 4) внешнедиффузионный режим, лимитирующая стадия - перенос в-ва из ядра потока к внеш. пов-сти зерна, константа скорости практически не зависит от т-ры.

В случае сильно экзотермич р-ции на зерне катализатора в определенных условиях наблюдается гистерезис и скачкообразный переход от внутридиффузионного к внутрикинетич. режиму и обратно при непрерывном изменении условий на внеш границе зерна.

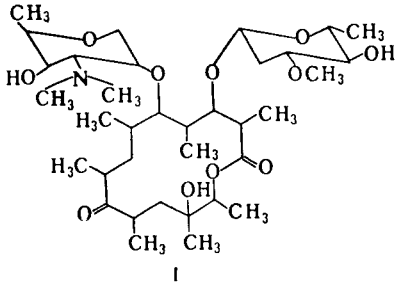
Учет внеш. тепло- и массоотвода приводит к появлению множественности режимов и, как следствие, к появлению одного, трех или пяти стационарных режимов; в последнем случае три из пяти стационарных режимов устойчивы – внутрикинетический, внутридиффузионный и внешнедиффузионный. Между устойчивыми режимами наблюдаются скачкообразные переходы при непрерывном изменении т-ры и состава обтекающего зерно потока.

Теоретич. и эксперим исследования совместного протекания хим. р-ции и процессов переноса с использованием методов совр. мат. физики и вычислит. техники привели к значит. успехам в изучении гетерог. катализа, горения и взрыва, электрохим кинетики, *физико-химической гидродинамики,* кристаллизации, растворения и др. Знание макрокинетич. закономерностей в реальных условиях химико-технол. процесса, в частности нелинейных эффектов, послужило основой для разработкн новых технол. направлений. Яркое подтверждение тому – *самораспространяющийся высокотемпературный синтез.*

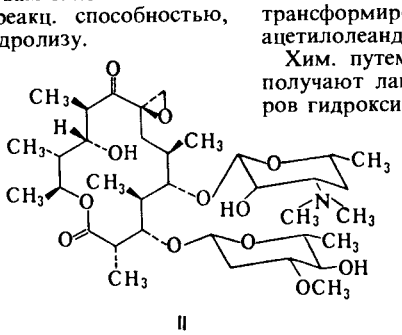
Лит Слеттери Д ж, Теория переноса импульса, энергии и массы в сплошных средах, пер с англ, М, 1978, Хейфец Л И, Неймарк А В, Многофазные процессы в пористых средах, М, 1982, Франк-Каменецкий Д А, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, 3 изд, М, 1987, Хейфец Л И, Брун Е Б, «Теоретические основы химической технологии», 1987, т 21, № 2, с 191 214, Мержанов А Г, Руманов Э Н, «Успехи физ наук», 1987, т 151, в 4, с 553 93 *Л И Хейфец, Е Б Брун*

МАКРОЛИДЫ, *лактоны* с числом атомов в цикле более 8; могут содержать разл. заместители, в т.ч. функц. группы, а также одну или неск. связей С=С. Известны М. с двумя или более лактонными группами.

М – обычно твердые в-ва; хорошо раств. в орг. р-рителях и р-рах к-т, плохо – в воде. По хим. св-вам близки к низшим лактонам, но обладают меньшей реакц. способностью, напр. не подвергаются щелочному гидролизу.

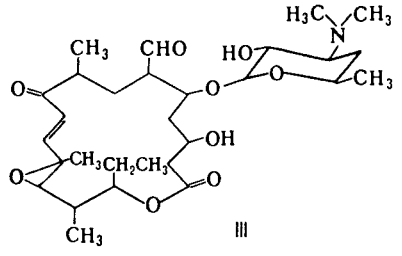


I

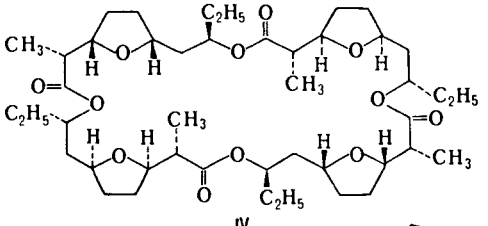


II

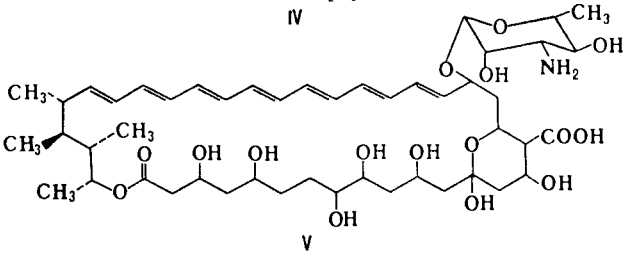
Многие М. продуцируются штаммами бактерий, в осн. актиномицетами и стрептомицетами Из таких М. наиб. распространены эритромицин, олеандомицин, розамицин и тетранактин (ф-лы, соотв , I IV), продуцируемые штаммами Streptomyces erythreus, Streptomyces antibioticus и родственными им организмами. Штаммами Streptomyces noursei, Actinomices levoris Krass, Actinomyces nodosus и др продуцируются полиеновые М., такие, как *нистатин, леворин,* амфотерицин В (ф-ла V) и др. Большинство М., продуцируемых бактериями, представляют собой макролидные или полиеновые антибиотики.



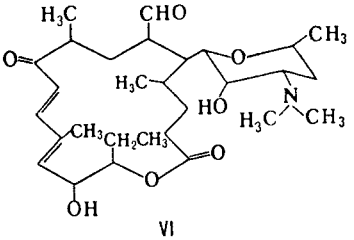
III



IV



V

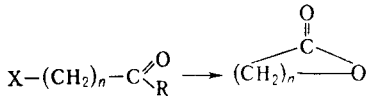


VI

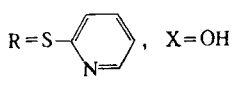
Из культуральных фильтратов такие М. выделяют экстракцией орг. р-рителями и очищают хроматографич методами.

Известны также М., продуцируемые бактериями, а затем трансформированные хим. или биохим. путем, напр триацетилолеандомицин и нек-рые модифицир. эритромицины

Хим. путем обычно синтезируют незамещенные М Их получают лактонизацией ω-галогенокислот или разл эфиров гидроксикислот, напр :



R=OH, X=I; R=OH, X=OSO_2CH_3;



Хим. синтез М., подобных тем, какие продуцируют бактерии, очень сложен. Он включает получение гидроксикислоты, имеющей определенные заместители, и ее послед. лактонизацию. Последнюю обычно проводят в р-рах орг. р-рителей с концентрацией к-ты, не превышающей 10^{-3} М, что позволяет избежать образования линейных и циклич. олигомеров. Таким путем синтезированы тилозин (ф-ла VI) и нек-рые производные эритромицина.

Макролидные антибиотики подавляют рост грамположит. пенициллин-резистентных стафилококков и микоплазм, грамотрицат. кокков, спирохет, больших вирусов и простейших. Их бактериостатич активность обусловлена ингибированием белкового синтеза в бактериях. Полиеновые антибиотики обладают в осн. антифунгицидной активностью и для бактерий не активны. Токсичность М. мала; $ЛД_{50}$ 1–3 г/кг (мыши, внутримышечно).

М.– душистое начало растит. *мускусов*. Мн. макролидные антибиотики – противомикробные и противогрибковые ср-ва, пищ консерванты; тилозин – противомикробная добавка к кормам животных.

Лит Бергельсон Л Д , Шемякин М М , Хохлов А С , в кн Химия антибиотиков, 3 изд , т 1, М , 1961, Общая органическая химия, пер с англ , т 4, М 1933, Vazques D , в кн Antibiotics, v 3, N Y, 1975, p 459 79, Back Th G «Tetrahedron», 1977, v 33, № 23, p 3041 59; Berdy J , Handbook of antibiotic compounds, v. 2, Boca Raton (Fla), 1980

Н Г Лукьяненко, Д В Яшунский

МАКРОМОЛЕ́КУЛА (от греч. makrós – большой и *молекула*), молекула полимера. М. имеют цепное строение; состоят из одинаковых или разл. структурных единиц – составных звеньев, представляющих собой атомы или группы атомов, соединенные друг с другом ковалентными связями в линейные последовательности. Последовательность соединенных друг с другом атомов, образующих собственно цепь, наз. хребтом цепи, или цепью главных валентностей, а заместители у этих атомов – боковыми группами. М. могут иметь линейное или разветвленное строение, в разветвленных М. различают основную и боковые цепи. См. также *Высокомолекулярные соединения*.

Осн. мол. характеристики М.– хим. строение, длина цепи (степень полимеризации, относит. *молекулярная масса*) и гибкость.

Хим строение звеньев и их взаимное расположение в цепи характеризуют первичную структуру М. Первичная структура исчерпывающе определяется конфигурацией М.– пространств. расположением атомов в М., к-рое не м. б. изменено без разрыва связей и обусловлено длинами связей и величинами валентных углов. Число разл. способов взаимного расположения (чередования) звеньев в М. характеризуется конфигурационной энтропией и отражает меру информации, к-рую может содержать М. Способность к хранению информации – одна из самых важных характеристик М , значение к-рой стало понятно после открытия генетич. кода и расшифровки структуры основных биол. М.– *нуклеиновых кислот* и *белков*.

Первичная структура синтетич. М. предопределяет (вместе с *молекулярно-массовым распределением*, т. к. реальные синтетич. полимеры состоят из М. разной длины) способность полимеров кристаллизоваться, быть каучуками, волокнами, стеклами и т. п., проявлять ионо- или электронообменные св-ва, быть хемомех. системами (т. е. обладать способностью перерабатывать хим. энергию в механическую и наоборот). С первичной структурой связана также способность М. к образованию вторичных структур (см ниже). В биополимерах, состоящих из строго идентичных М., эти структуры достигают высокой степени совершенства и специфичности, предопределяя способность, напр., белков быть ферментами, переносчиками кислорода и т. п.

М. способны к изменению формы и линейных размеров в результате теплового движения, а именно – ограниченного вращения звеньев вокруг валентных связей (внутр. вращение) и связанного с ним изменения конформации М., т. е взаимного расположения в пространстве атомов и групп атомов, соединенных в цепь, при неизменной конфигурации М. Обычно в результате такого движения М приобретает наиб. вероятную форму статистич. клубка. Наряду с беспорядочной конформацией статистич. клубка могут существовать упорядоченные (спиральные, складчатые) конформации, к-рые обычно стабилизированы силами внутри- и межмол. взаимодействия (напр., водородными связями). В результате внутримол. взаимодействия м. б. получены М. в предельно свернутой конформации, наз. глобулой.

Ограничения внутр. вращения количественно описываются в терминах поворотной изомерии (см. *Внутреннее вращение молекул*). Для фрагмента М., построенной из атомов углерода, соединенных простыми связями, схема энергетич. барьеров внутр. вращения изображена на рисунке. Степень свободы этого вращения определяет гибкость М., с к-рой связаны каучукоподобная эластичность, способность полимеров к образованию надмолекулярных структур, почти все их физ. и мех. св-ва. Разница энергий $\Delta\varepsilon$ между минимумами на кривой зависимости внутр. энергии E от угла вращения φ определяет термодинамич. (статич.) гибкость М., т. е. вероятность реализации тех или иных конформаций (напр., вытянутых, свернутых), размер и форму М.; величины энергетич. барьеров ΔE определяют кинетич. (динамич.) гибкость М., т. е. скорость перехода из одной конформации в другую. Величины энергетич. барьеров зависят от размеров и характера боковых радикалов при атомах, образующих хребет цепи. Чем массивнее эти радикалы, тем выше барьеры. Конформация М. может изменяться и под действием внеш. силы (напр., растягивающей); податливость М. к таким деформациям характеризуется кинетич. гибкостью. При очень малых гибкостях, напр. в случаях лестничных полимеров или наличия действующей вдоль цепи системы водородных или координац. связей (см. *Координационные полимеры*), внутр. вращение сводится к относительно малым крутильным колебаниям мономерных звеньев друг относительно друга, чему соответствует макроскопич. модель упругой плоской ленты или стержня. Число возможных конформаций М возрастает с увеличением степени полимеризации, и термодинамич. гибкость по-разному проявляется на коротких и длинных участках М. Это можно понять с помощью др. макроскопич. модели – металлич. проволоки. Длинную проволоку можно скрутить в клубок, а короткую, у к-рой длина и размер в поперечном направлении соизмеримы,– невозможно, хотя физ. ее св-ва те же. Непосредств. численная мера термодинамич. гибкости (персистентная длина l) определяется выражением: $l = l_0 \exp(\Delta\varepsilon/kT)$, где $\Delta\varepsilon > 0$, $l_0 \simeq 10^{-10}$ м (т. е. порядка длины хим. связи), k – постоянная Больцмана, T – т-ра. Если контурная длина, т. е. длина полностью вытянутой М. без искажения валентных углов и связей, равна L, то $L < l$ соответствует ситуации с короткой проволокой, и гибкость просто не может проявляться из-за малого числа допустимых конформаций. При $L \gg l$ М. сворачивается в статистич. клубок, среднеквадратичное расстояние между концами к-рого $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ при отсутствии возмущающих факторов пропорционально $P^{1/2}$ (P – степень полимеризации).

Возмущающим фактором м. б. термодинамич. взаимодействие с р-рителем. Суть его удобно понять с помощью третьей модели – осмотической. М. как малая система из P связанных в цепь элементов (мономерных звеньев) в своем поведении примерно эквивалентна системе из тех же P элементов, но не связанных между собой, а заключенных в гибкую оболочку, не проницаемую для этих элементов и проницаемую для р-рителя. Такая система по сравнению с системой в идеальном р-рителе увеличит из-за осмотич. набухания свои линейные размеры в α раз. То же происходит и с линейными размерами клубка, в к-рый свернута М. Они становятся равными $\langle h_0^2 \rangle^{1/2} \alpha$, где индекс «0» соответствует идеальному р-рителю. Для идеального р-рителя (Θ-р-ритель) второй вириальный коэф. осмотич. ур-ния равен нулю, а $\alpha = 1$ Т-ра, при к-рой $\alpha = 1$, наз тета (Θ)-температурой Флори, α – параметр набухания Флори, он зависит от P^{γ} ($\gamma \leqslant 0{,}1$) См *Набухание* полимеров, *Растворы полимеров*

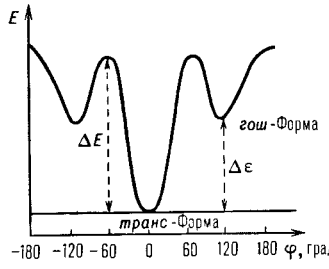
Способность М. к образованию статистич. клубка является непосредств проявлением термодинамич. гибкости, а размеры клубка $\langle h_0^2\rangle^{1/2}$ служат количеств. характеристикой этой гибкости Иногда вместо l пользуются величиной статистич сегмента Куна A. При этом моделью М. служит эквивалентная цепь, состоящая из статистич. сегментов длиной A, абсолютно свободно вращающихся друг относительно друга. Величина A пропорциональна числу звеньев в сегменте n, при к-ром полностью утрачивается корреляция между направлениями первого и n-го звеньев сегмента. Величина сегмента Куна также служит мерой гибкости М. и связана с персистентной длиной простым соотношением: $A = 2l$.

Для ряда теоретич. выкладок и практич. расчетов удобно пользоваться др. параметром степенью развернутости клубка: $\beta = \langle h^2\rangle^{1/2}/L$. Величина $\beta = 0{,}25$, соответствующая числу статистич. сегментов в М. $A \simeq 13$, определяет границу между олигомерами и полимерами. При $\beta < 0{,}25$ М. образует свернутый клубок. Поскольку в реальных полимерах длина (размер) мономерных звеньев может варьировать в широких пределах, степень полимеризации сегмента Куна x является более информативной мерой гибкости, чем длина A (или l). На основании оценок x линейные полимеры относят к гибкоцепным, полужестким или жесткоцепным. Гибкоцепными полимерами принято считать те, у к-рых x не превышает 15. Условная граница между гибкоцепными и полужесткими М. лежит в области $x \simeq 15$–20.

По аналогии с персистентной длиной l можно ввести характеристич. время: $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$. Если абс. высота энергетич. потенц. барьеров, разделяющих поворотные изомеры (см. рис.), $\Delta E \approx kT$, гибкость успевает проявиться за время $\tau_0 \simeq 10^{-11}$ с как в покое, так и при приложении напряжения растяжения к р-ру или расплаву, т. е. τ является мерой кинетич. гибкости. При $\Delta E \gg kT$ удовлетворяется записанный выше экспоненциальный закон, но τ можно значительно сократить приложением сильных мех. или гидродинамич. полей. Если $\Delta E > kT$, но сопоставимо с kT, то время перехода одной конформации М в другую определяется фундам. временем релаксации М.:

$$\tau = B\frac{V\eta_0}{kT}$$

(B – константа, V – объем М., η_0 – вязкость р-рителя).



Зависимость внутр энергии E поворотных изомеров от угла вращения φ [к определению термодинамич (равновесной) и кинетич (динамич) гибкостн]

Зависимости размеров М. от P описываются асимптотич. ($P \to \infty$) степенными соотношениями, подчиняющимися принципу масштабной инвариантности (скейлингу), и в общем случае имеют вид $\langle h^2\rangle^{1/2} \sim P^{\nu}$ (ν – скейлинговый показатель) При $\nu = 1/3$ М гибкая и имеет глобулярную конформацию; для М. в Θ-р-рителе $\nu = 1/2$ ($[\eta] \simeq P^{1/2}$), в хорошем р-рителе $\nu = 0{,}6$ ($[\eta] \simeq P^{0{,}8}$); для полужестких М. («протекаемых», т.е. р-ритель протекает через клубок) $\nu = 2/3$ ($[\eta] \simeq P$), для жестких М. («стержней») $\nu = 1$ ($[\eta] \simeq P^{1.7}$)

Физ. смысл скейлинговых показателей характеристика заполненности координационной сферы М. (усредненный по времени и пространств. координатам объем, занимаемый М., претерпевающей внутр. и внеш. тепловое движение) ее собственными звеньями В набухшем клубке (хороший р-ритель) концентрация собственных звеньев составляет примерно 0,1%, в невозмущенном клубке (т.е. в Θ-условиях) – от 1 до 3%, в глобуле – от 10 до 100%

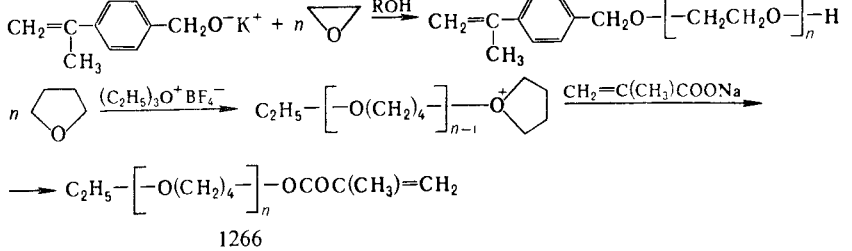
Гибкоцепные полимеры с ростом концентрации полимера в любом р-рителе стремятся к состоянию, когда размер М. пропорционален $P^{1/2}$. Напротив, М. жесткоцепных полимеров ($x \geqslant 20$) разворачиваются ($\nu \to 1{,}7$), и возникает лиотропная жидкокристаллич. фаза. Переход в глобулярное состояние можно рассматривать как выпадение М. «на себя» (свертывание) при резком ухудшении качества р-рителя. Для глобул характерен только показатель $\nu = 1/3$, хотя степень заполненности клубка звеньями М. может быть намного ниже плотности полимера в блочном состоянии. Достаточным признаком глобулярного состояния является независимость характеристич. вязкости $[\eta]$ от P в данном р-рителе.

Линейные М. сложного строения способны к образованию вторичных структур (упорядоченное состояние М., возникающее в результате специфич. меж- и внутримолекулярных взаимод.). Это возможно обычно из-за дифильности и способности к избирательным взаимод. отдельных групп, входящих в М., между собой или с р-рителем. Вторичные структуры условно можно подразделить на линейно-кристаллич., жидкокристаллич., конденсац. и вулканизационные. Наиб. хорошо известным примером первых являются α-спирали в полипептидах, двойные спирали в нуклеиновых к-тах, тройные спирали в нек-рых полипептидах или фибриллярных белках. Принято считать, что соответствующие переходы типа спираль – клубок являются не фазовыми, а кооперативными. Жидкокристаллич. структуры возникают в гребнеобразных полимерах с мезогенными группами на концах ветвей (см. *Жидкие кристаллы*); малая мезофаза претерпевает почти те же фазовые переходы, что и ее низкомол. аналоги. Глобулы относят к категории конденсац. структур, но м. б. и такие случаи, когда в блоксополимерах отдельные блоки термодинамически несовместимы, происходит их сегрегация и в р-ре образуются мол. мицеллы с глобулярным ядром и рыхлой оболочкой типа клубка. Вулканизац. структуры чаще всего возникают в сополимерах, содержащих доноры и акцепторы протонов; при этом внутр. сетка образуется вследствие возникновения водородных связей между далеко (вдоль развернутой цепи) расположенными звеньями. С повышением густоты такой сетки постепенно происходит переход к глобулярному состоянию.

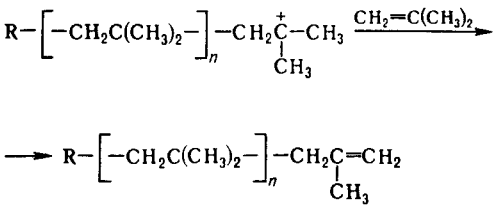
Лит Френкель С Я, в сб Физика сегодня и завтра, Л, 1973, с 176 270, его же, в кн Энциклопедия полимеров, т 2, М, 1974, стлб 100 33, Рафиков С Р, Будтов В П, Монаков Ю Б, Введение в физико-химию растворов полимеров, М, 1978, Жен П Ж де, Идеи скейлинга в физике полимеров, пер с англ, М, 1982, Эфрос А Л, Физика и геометрия беспорядка, М, 1982, Гросберг А Ю, Хохлов А Р, Физика цепных молекул, М, 1984 (Новое в жизни, науке, технике Сер Физика, в 8)

В Г Баранов, С Я Френкель

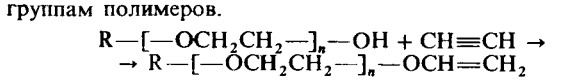
МАКРОМОНОМЕ́РЫ (от греч. makrós – большой, mónos – один и méros – часть), реакционноспособные *олигомеры*, содержащие на одном из концов макромолекулы функц. группу, способную участвовать в р-ции продолжения цепи полимеризации, поликонденсации или полиприсоединения. М. получают из ненасыщенных (изобутилен, стирол, винилхлорид, акрилаты, виниловые эфиры) или гетероциклических (этиленоксид, ТГФ, лактоны, азиридин, циклосилоксаны) мономеров след. осн. методами: 1) ионной полимеризацией с использованием инициаторов или дезактивирующих агентов, несущих требуемые группы, напр.:



2) ионной или радикальной полимеризацией с интенсивной передачей цепи на мономер, как, напр., в случае изобутилена:



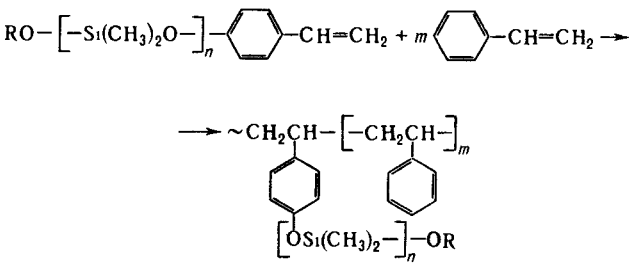
3) радикальной полимеризацией с применением агентов передачи цепи (телогенов), к-рые содержат соответствующие функц группы или способны к превращению с образованием таковых (см. также *Теломеризация*); 4) р-циями по концевым группам полимеров.



(кат.-К, т-ра 180 °С). Поликонденсацию и полиприсоединение редко используют для синтеза М.

Для количеств. характеристики М. применяют обычные методы анализа *функциональности полимеров*.

При гомополимеризации М. образуются регулярные гребнеобразные полимеры, при сополимеризации с «малыми» мономерами – привитые сополимеры, напр.:



Использование М. часто позволяет соединить в одном материале на мол. уровне фрагменты из мономеров, не сополимеризующихся по единому механизму (напр., этиленоксид или изобутилен со стиролом). Применяют М. для создания разл. т. наз. гибридных полимеров, соединяющих в себе разные св-ва, напр. термоэластопластов, высокомол. ПАВ, двухфазных биоспецифич. сорбентов, катализаторов фазового переноса, а также для регулирования ударной вязкости, гидрофильности, антистатичности, поверхностных и др. св-в полимерных материалов.

Лит Платэ Н А, Валуев Л И, Чупов В В, «Высокомолекулярные соединения» 1985 т 27А, № 11, с 2019 34, Казанский К С, Кубиса П, Пенчек Ст, «Успехи химии», 1987, т 56, в 8, с 1360 86, Rempp P F, Franta E, в сб Advances in polymer science, v 58, N Y, 1984, p 1-53

К С Казанский

МАКРОПО́РИСТЫЕ ИОНООБМЕ́ННЫЕ СМО́ЛЫ, *ионообменные смолы*, представляющие собой беспорядочно упакованные агломераты полимерных частиц (сферолиты), разделенные непрерывными каналами (порами), заполненными внеш. средой (воздухом или р-ром). Диаметры сферич. частиц составляют неск мкм. Получают гл. обр. введением ионогенных групп полимераналогичными превращ. в макропористые сополимеры (матрицы) Последние синтезируют сополимеризацией винильных мономеров с большими кол-вами диенов (сшивающие агенты) в присут. порообразователя

В качестве сшивающего агента чаще всего используют дивинилбензол в кол-ве 10-40% от массы др. мономера, в качестве порообразователя обычно термодинамически «плохие» р-рители, в к-рых растворяется смесь мономеров, но не сольватируется образующийся сетчатый полимер (напр., первичные одноатомные спирты и алифатич углеводороды с числом атомов С ⩾ 6), а также парафин, полистирол, полиметилметакрилат, изооктиловую к-ту или др. После образования сетчатого полимера «плохой» р-ритель удаляют отгонкой с паром, нелетучие порообразователи – экстракцией.

При применении длинноцепных сшивающих агентов (содержат большие фрагменты между винильными связями) получают **макросетчатые смолы**, обладающие часто более высокой проницаемостью, чем М. и. с. В негидратир. состоянии эти смолы не обладают макропористостью, но после набухания создаются растянутые сетки, имеющие большие ячейки.

М. и. с. – непрозрачные (матовые) гранулы. От гелевых ионообменных смол отличаются пониж. насыпной массой и плотностью, бóльшими скоростями обмена и величинами емкости по отношению к крупным ионам, повыш осмотич., мех. и хим. стойкостью, более высокой сорбционной способностью в равновесии и динамике, полнотой регенерации от крупных ионов, незначительным изменением объема при изменении ионной силы р-ра и ионной формы ионита (напр., H^+-форма → Na^+-форма), что позволяет использовать их в полярных орг. средах.

Осн. характеристики пористости М. и. с.: суммарный объем пор (в $см^3/г$), средний эффективный радиус пор, распределение пор по их радиусам, уд. пов-сть (в $м^2/г$). В производимых пром-стью М. и с. суммарный объем пор составляет 0,2-1,0 $см^3/г$, уд. пов-сть - 30 - 200 $м^2/г$, преимуществ. радиус пор - 5-60 нм.

Применяют М. и. с. при осуществлении ионного обмена в условиях высоких скоростей потока, в неполярных и окислит.-восстановит. средах, с участием крупных ионов, как катализаторы или носители каталитич. систем, а также в тех же областях, что и гелевые ионообменные смолы (см *Иониты*).

Лит «Теплоэнергетика», 1976, № 9, с 6-10; Лурье А А, Хроматографические материалы (Справочник), М, 1978, Ионообменные материалы Каталог НИИТЭХИМ, М, 1978, Ергожин Е Е, Высокопроницаемые иониты, А-А, 1979, Иониты Каталог НИИПМ НПО «Пластмассы», Черкассы, 1980, то же, Селективные иониты, Черкассы, 1981

А Б Пашков

МАКРОРАДИКА́ЛЫ, фрагменты макромолекулы, содержащие своб. валентиость. Различают срединные или концевые М. (локализация своб. валентности соотв на фрагменте, расположенном в середине цепи и на конце основной цепи) и боковые М. (на боковой цепи) Своб. валентность м. б. локализована на атомах С, О, S и др. (напр., алкильные, аллильные, ацильные, пероксильные М).

М. образуются при синтезе полимеров (в радикальной полимеризации и сополимеризации), при воздействии на полимеры ионизирующих излучений, мех. нагрузок, O_2, низкомол. активных частиц, напр. $H^{\cdot}$, $HO^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$, а также в разл. биохим. процессах.

Реакц. способность М., как и низкомол. радикалов (см *Радикалы свободные*), определяется их хим. строением и конформацией. Скорости р-ций М. (рекомбинация, замещение, присоединение, изомеризация, диспропорционирование, диссоциация) зависят от типа М., хим. строения макромолекул, структуры полимерной матрицы (локальной, надмолекулярной), характера пространств. распределения М , внеш условий (т-ры, давления, мех. напряжений) и др. факторов. Принято считать, что реакц. способность М. практически не зависит от их мол. массы (принцип Флори).

Оптич. поглощение М. смещено в длинноволновую область спектра по сравнению с соответствующими макромолекулами. Фотовозбужденные М. вступают в р-ции замещения, диссоциации с квантовыми выходами 10^{-3}-1, а также в цепные р-ции

Р-ции М. приводят к образованию поперечных связей между макромолекулами (см. *Сетчатые полимеры*), к деструкции (в т. ч. деполимеризации) полимера (см. также *Деструкция полимеров*).

Лит Милинчук В К, Клиншонт Э Р, Пшежецкий С Я, Макрорадикалы, М, 1980

В К Милинчук

МАКСИМА́ЛЬНАЯ РАБО́ТА РЕА́КЦИИ, работа, к-рая производится термодинамич системой при протекании в ней обратимой хим. р-ции. М. р. р. $W_{макс}$ складывается из

работы, V_2 по преодолению внеш. давления p – мех. работы $W_{мех} = \int_{V_1} pdV$, где V – объем системы, и работы, к-рая не сопровождается изменением объема системы и наз. максимальной полезной работой р-ции $W'_{макс}$ (работа по преодолению электрич., магн. сил, работа пластич. деформации и т. п.). Последнюю рассматривают обычно как собственно работу хим процесса, связанную с изменением состава системы. Из термодинамич. ур-ний, справедливых для любых обратимых процессов, следует, что бесконечно малое кол-во работы равно

$$\delta W_{макс} = \delta W'_{макс} + pdV = -dF - SdT, \quad (1)$$

где F – энергия Гельмгольца, S – энтропия, T – абс. т-ра При постоянной т-ре ($dT = 0$)

$$\delta W_{макс} = -dF; \; W_{макс} = -\Delta F_T, \quad (2)$$

т. е. в изотермич. процессе М. р. р. равна убыли энергии Гельмгольца. При постоянных т-ре и объеме ($dT = 0$, $dV = 0$), т. е. в изохорно-изотермич процессе, убыль энергии Гельмгольца определяет не М. р. р., а макс. полезную работу:

$$\delta W'_{макс} = -dF_{T,V}; \; W'_{макс} = -\Delta F_{T,V}. \quad (3)$$

В случае изобарно-изотермич. процесса ($dT = 0$, $dp = 0$) макс. полезная работа равна убыли энергии Гиббса:

$$\delta W'_{макс} = -dG_{T,p}; \; W'_{макс} = -\Delta G_{T,p}. \quad (4)$$

Для того чтобы система в результате хим. р-ции могла совершать полезную работу, необходимо выполнение след. неравенств:

$$\Delta F_{T\,V} < 0; \quad \Delta G_{T,p} < 0.$$

Допустим, что в системе происходит хим р-ция $\sum_i \nu_i A_i = 0$, где ν_i – стехиометрич. коэф. в-ва A_i ($\nu_i > 0$ для продуктов р-ции, $\nu_i < 0$ для исходных в-в) Если р-ция прошла один пробег (изменение числа молей в-ва А составляет ν_i) и система столь велика, что состояние ее при этом практически ие изменится, то для процесса при $T,V = \text{const}$ $\Delta F_{T,V} = \sum_i \nu_i \mu_i$; для процесса при $T,p = \text{const}$ $\Delta G_{T,p} = \sum_i \nu_i \mu_i$, где μ_i – хим. потенциал в-ва A_i; для обоих процессов

$$W'_{макс} = -\sum_i \nu_i \mu_i. \quad (5)$$

При хим равновесии $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ и система не способна совершать полезную работу. Если $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$, полезная работа совершается при протекании р-ции в прямом направлении ($W'_{макс} > 0$); при $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$ р-ция протекает в обратном направлении ($W'_{макс} < 0$). Величина $\sum_i \nu_i \mu_i$ наз. сродством реакции или химическим сродством, и, согласно (5), макс. полезная работа р-ции равна хим. сродству со знаком минус. В совр физ.-хим. литературе понятие сродства р-ции используется гораздо чаще, чем понятие макс. полезной работы р-ции

Требование обратимого протекания процесса в химически неравновесной системе, к-рое выдвигается при записи выражений (1) (5), может быть выполнено лишь в том случае, если к системе приложена внеш сила, компенсирующая движущую силу хим. взаимодействия, и р-ция протекает практически с бесконечно малой скоростью. Рассмотрим, напр., гальванич. элемент, в к-ром за счет хим. р-ции осуществляется полезная работа (электрическая). Он работает обратимо, если его эдс скомпенсирована внешней эдс. При этом электроды находятся в равновесии с р-ром, хим р-ции и связанные с ними процессы переноса заряда происходят бесконечно медленно Электрич работа гальванич. элемента $W'_{макс} = -zFE$, где z – число зарядов, переносимых при р-ции (величины $W'_{макс}$ и z относят к одному пробегу р-ции), F – постоянная Фарадея, E – эдс элемента

Макс. полезная работа р-ции $W'_{макс}$, как и хим. сродство, зависит от состава реакц. смеси, т-ры и давления (в случае конденсированных систем влияние последнего обычно мало) Имеется след связь между $W'_{макс}$ и константой равновесия р-ции K_a:

$$W'_{макс} = -\sum_i \nu_i \mu_i = RT \ln K_a - RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i}, \quad (6)$$

где a_i – термодинамич. активность в-ва A_i, $K_a = \prod_i a^{\nu}$

Температурная зависимость М. р. р. определяет калорич. характеристики р-ции. В тех случаях, когда р-ция происходит при постоянном давлении (в изобарных условиях), выполняется соотношение:

$$\left[\frac{\partial(W'_{макс}/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta H}{T^2}, \quad (7)$$

где $\Delta H = \sum_i \nu_i H_i = Q_p$ – теплота процесса, равная изменению энтальпии системы при одном пробеге р-ции, H_i – парциальная молярная энтальпия в-ва. В изохорных условиях, т. е. при постоянном объеме системы, температурная зависимость М. р р. имеет вид

$$\left[\frac{\partial(W'_{макс}/T)}{\partial T}\right]_V = \frac{\Delta U}{T^2}, \quad (8)$$

где $\Delta U = Q_V$ – тепловой эффект, равный изменению внутр. энергии системы при одном пробеге р-ции.

Лит Карапетьянц М Х, Химическая термодинамика, 3 изд, М, 1975, с 101 07, 390 400

Н А Смирнова

МАК-ФА́ДЬЕНА – СТИ́ВЕНСА РЕА́КЦИЯ, получение альдегидов из карбоновых к-т разложением их арилсульфонилгидразидов:

$$RCOOH \rightarrow RCOOC_2H_5 \xrightarrow{H_2NNH_2} RCONHNH_2 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{ArSO_2Cl} RCONHNHSO_2Ar \rightarrow RCHO$$

Разложение арилсульфонилгидразидов проводят в этиленгликоле при 150–165 °С в течение неск. мин в присут. 4 6 эквивалентов K_2CO_3 или Na_2CO_3. Выделяют альдегиды экстракцией р-рителем или перегонкой с паром.

Метод применим гл. обр. для получения ароматич. альдегидов, не содержащих в *орто-* и *пара-*положениях электроотрицат. заместителей. Удовлетворительные результаты получены и при синтезе гетероциклич. альдегидов ряда пиридина, хинолина, изохинолина, пиримидина, имидазола, тиазола и бензотиофена (выходы 13–70%). Имеется лишь ограниченное число примеров применения р-ции для синтеза алифатич. и алициклич. альдегидов.

Р-ция протекает через образование промежут продукта RCON=NH, послед. разложение к-рого приводит к альдегидам.

Побочные процессы – р-ция Канниццаро, а также образование 1,2-диацилгидразинов:

$$RCONHNHSO_2Ar \xrightarrow{Na_2CO_3} RCONHNHOCR +$$

$$+ ArSO_2Na + N_2$$

Р-ция открыта Дж. Мак-Фадьеном и Т. Стивенсом в 1936.

Лит Мозеттиг Э, в кн Органические реакции, пер с англ сб 8, М, 1956, с 288 332, Sprecher M, Feldkimel M, Wilchek M, «J Org Chem», 1961, v 26, p 3664 66

Н Э Нифантьев

МАЛАПРА́ДА РЕА́КЦИЯ, селективное окисление иодной к-той (используют ее дигидрат H_5IO_6 или периодаты KIO_4 и $K_3H_2IO_6$ в кислой среде) орг. соед с вицинальными ОН-группами; протекает с разрывом связи между сосед-

ними гидроксилсодержащими атомами С и образованием альдегидов и карбоновых к-т. Аналогично окисляются α-гидроксикетоны, α-дикетоны, α-аминоспирты, α-диамины и др. соед. с вицинальными функц. группами:

$$CH_2OH(CHOH)_nCH_2OH + (n+1)HIO_4 \rightarrow 2HCHO + nHCOOH + (n+1)HIO_3 + H_2O$$

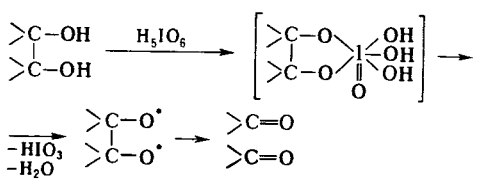
$$CH_2(OH)CHO + HIO_4 \rightarrow HCHO + HCOOH + HIO_3$$

$$CH_3CH(OH)CH_2OH + HIO_4 \rightarrow CH_3CHO + HCHO + HIO_3 + H_2O$$

$$CH_3COCOCH_3 + H_5IO_6 \rightarrow 2CH_3COOH + HIO_3 + H_2O$$

Одноатомные спирты, кетоны и альдегиды в условиях М. р. не окисляются. М. р. проводят при комнатной т-ре или при охлаждении в слабокислых, нейтральных или слабощелочных водных и водно-орг. р-рах.

Окисление диолов происходит по схеме:



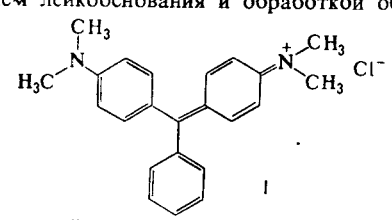
Скорость окисления зависит от pH среды, структуры и геом. конфигурации соединений. Так, *цис*-изомеры производных пираноз окисляются значительно быстрее, чем *транс*-изомеры.

Аналит. контроль М. р. осуществляется по определению не вошедшего в р-цию избытка IO_4^-, а также прямым определением продуктов р-ции – иодата, альдегидов и к-т (чаще формальдегида и муравьиной к-ты). По этим данным можно получить информацию о числе первичных и вторичных вицинальных спиртовых групп и о кол-ве расщепленных С—С-связей окисленного полиола. Это позволяет применять М. р. не только для количеств. определения многоатомных спиртов, в т. ч. диолов и полиолов при их совместном присутствии (т. к. при окислении диолов в отличие от полиолов образуются только альдегиды), но и для установления строения углеводов, многоатомных спиртов, стероидов и их производных.

Р-ция открыта Л. Малапрадом в 1928 при окислении α-диолов.

Лит Берка А., Вулгерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии, пер с чеш., М., 1968, с 114 27, Захаранс В Я., «Изв АН Латв ССР, сер хим н», 1982, № 1, с. 3 18. *Р А Дубинский*

МАЛАХИ́ТОВЫЙ ЗЕЛЁНЫЙ, блестящие темно-зеленые кристаллы, раств. в воде и этаноле. Получают конденсацией бензальдегида с диметиланилином в присут. HCl с послед. окислением лейкооснования и обработкой образующегося

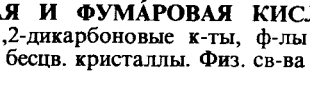


I

соед. щавелевой к-той. Кислотно-основной индикатор (в водной среде при pH 0,1 2,0 переход окраски от желтой к зеленовато-голубой, при pH 11,6–13,6 от зеленовато-голубой к бесцв.; в неводной - к голубой). Реагент для экстракционно-фотометрич. определения Ti(IV) в присут. *п*-хлорминдальной к-ты при pH 3,0 в среде хлорбензола при соотношении М. з.: Ti(2:1) ($\lambda_{макс}$ ассоциата 630 нм, $\varepsilon_{макс} 1{,}31 \cdot 10^5$). Применяется для косвенного определения P, W, сульфитов, как реактив в микробиологии, а также как триарилметановый краситель. Выпускают в виде хлорида (ф-ла I) и оксалата $(C_{23}H_{25}N_2)_2^+ \cdot 2HC_2O_4^- \cdot H_2C_2O_4$.

Лит Шарло Г., Методы аналитической химии, пер с франц., 2 изд., ч 1 М Л., 1969, с. 609, Shigeya Sato, Sumio Uchikawa, «Talanta», 1986 v 33, № 2, p. 115–18. *Т В Чернышова*

МАЛЕЙНОВАЯ И ФУМА́РОВАЯ КИСЛО́ТЫ, *цис-* и *транс*-этилен-1,2-дикарбоновые к-ты, ф-лы I и II соотв., мол. м. 116,07; бесцв. кристаллы. Физ. св-ва представлены в табл.



I II

На свету, при нагр. выше 200 °C или при действии хим. агентов малеиновая к-та изомеризуется в фумаровую к-ту; ΔH изомеризации 22,84 кДж/моль.

СВОЙСТВА МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ

Показатель	Малеиновая к-та	Фумаровая к-та
Т пл., °C	139 40	296,4
Т кип., °C/мм рт ст	–	165/1,7**
d_4^{20}	1,590	1,635
$\Delta H^0_{обр}$, кДж/моль	– 790,57	– 811,03
$\Delta H^0_{сгор}$, кДж/моль	– 1357,96	– 1334,74
$\Delta H_{гидрирования}$, кДж/моль	– 153,18	– 130,33
K_1 (вода, 25 °C)	$1{,}14\ 10^{-2}$	$1\ 10^{-3}$
K_2	$5{,}9\ 10^{-7}$	$4{,}2\ 10^{-5}$
Р-римость (г в 100 г р-рителя при 25 °C)		
вода	44,1	0,70
диэтиловый эфир	7,57	0,74
ацетон	26,3*	1,69
этанол	53,50*	–

* При 29,7 °C ** Возгоняется

М. и ф. к. легко восстанавливаются до янтарной к-ты, окисление пероксидами приводит соотв. к рацемич. винной к-те или мезовинной к-те, при озонировании образуется озонид, к-рый разлагается до глиоксиловой и щавелевой к-т. При присоединении по двойной связи воды, HClO и галогенов образуются соотв. яблочная, хлоряблочная и дигалогенянтарная к-ты; при этом р-ции с малеиновой к-той приводят к рацемич. формам, а с фумаровой - к *мезо*-формам. Аммиак и первичные амины реагируют сначала по карбоксильной группе, а при более высокой т-ре по двойной связи, напр.:

$$CH_3NH_2 + HOOCCH{=}CHCOOH \rightarrow CH_3NHCH(CH_2CONHCH_3)CONHCH_3$$

При взаимод. со спиртами образуют моно- и диэфиры. Вступают в диеновый синтез в качестве диенофилов, с ненасыщ. соед. при УФ облучении в присут. фотосенсибилизаторов образуют производные циклобутана; при электролизе щелочных солей - ацетилен.

Малеиновая к-та при нагр. выше 130 °C или в присут. P_2O_5, ацетилхлорида и др. дегидратируется в малеиновый ангидрид; при нагр. в присут. хинолина, Cu_2O и др. декарбоксилируется до акриловой к-ты; при электрохим. фторировании образует перфторянтарную к-ту. При нагр. фумаровой к-ты с PCl_5 или $SOCl_2$ образуется фумароилхлорид.

Эфиры малеиновой и фумаровой к-т наз. соотв. малеинатами и фумаратами. Гомополимеризация и сополимеризация фумаратов протекает легче, чем малеинатов.

В пром-сти малеиновую к-ту получают наряду с малеиновым ангидридом при парофазном каталитич. окислении бензола, а также окислением кротонового альдегида В ограниченных кол-вах при произ-ве фталевого ангидрида

окислением нафталина. Фумаровая к-та содержится во мн. растениях (напр., в исландском мху) и грибах; образуется при брожении углеводов в присут. Aspergillus fumaricus. В пром-сти получают изомеризацией малеиновой к-ты действием HCl, соед. Br и др.

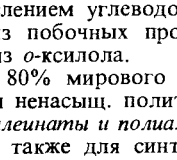
Малеиновая к-та применяется в произ-ве винной и яблочной к-т, ПАВ, полимерных материалов, алкидных смол. Фумаровая к-та применяется для получения полиэфирных смол вместо фталевого ангидрида, синтетич. высыхающих масел, пластификаторов, как заменитель лимонной и винной к-т в пищ. пром-сти.

Для малеиновой к-ты т. всп. 124 °С, ниж. КПВ для пыли 274 г/м^3, ПДК 0,2 мг/м^3 (в населенных пунктах), 1,0 мг/м^3 (в производств. помещениях).

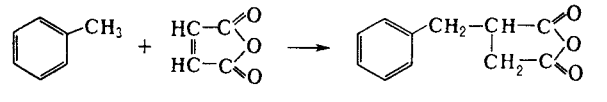
Лит Молдавский Б Л, Кернос Ю Д, Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота Л, 1976, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 12, N Y, 1980

Л А Яновская

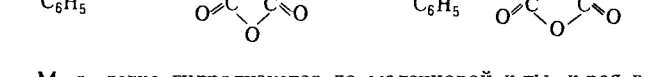
МАЛЕЙНОВЫЙ АНГИДРИД (ангидрид *цис*-этилен-1,2-дикарбоновой к-ты; 2,5-фурандион), мол. м. 98,06; бесцв. кристаллы с ромбич. решеткой (a = 0,7180 нм, b = 1,1231 нм, c = 0,539 нм, пространств. группа $P2_12_12_1$); т. пл. 52,85 °С, т кип. 202 °С; d_{20}^{20} 1,48, d_{70}^{70} 1,3; n_D^{25} 1,4429 (α-модификация), 1,4781 (β), 1,6384 (γ); η 1,61 мПа·с (60 °С), 1,07 мПа·с (90 °С), 0,6 мПа·с (150 °С); давление пара 0,13 кПа (44 °С), 1,3 кПа (78 °С), 8,0 кПа (122 °С), 100 кПа (202 °С); C_p (для твердого) 1,21 кДж/(моль·°С), C_p (для жидкости) 1,67 кДж/(моль·°С); $\Delta H^0_{обр}$ −470,41 кДж/моль, $\Delta H^0_{сгор}$ −1392,29 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 54,81 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 13,65 кДж/моль, $\Delta H^0_{гидрирования}$ −34,9 кДж/моль. Раств. в воде с образованием малеиновой к-ты (44,1% при 25 °С); р-римость (г в 100 г р-рителя при 25 °С): в ацетоне 227, бензоле 50, толуоле 23,4, *о*-ксилоле 19,4, керосине (т-ра выкипания 190–210 °С) 0,25, хлороформе 52,5, CCl_4 0,6, этилацетате 112, диоксане 182.



М. а. очень реакционноспособен. При взаимод. с одноатомными спиртами образует моно- и диэфиры, с гликолями – ненасыщ. полиэфиры. Вступает в р-цию Дильса–Альдера с сопряженными диенами, образуя циклич. аддукты. При присоединении по двойной связи H_2O или H_2 превращ. в ангидриды соотв. яблочной или янтарной к-ты, при присоединении H_2O_2 – в винную к-ту, NH_3 или алифатич. аминов в аспарагиновую к-ту или ее N-алкилзамещенные. С алкилбензолами реагирует с образованием ангидридов арилалкилянтарных к-т, напр.:



Аналогично М. а. взаимод. с несопряженными ненасыщ. соед., содержащими метильные или метиленовые группы при кратной связи. Сополимеризация М. а. с виниловыми соед. и олефинами приводит к насыщ. линейным полимерам:



М. а легко гидролизуется до малеиновой к-ты, к-рая в присут. тиомочевины или др. катализаторов легко изомеризуется в фумаровую к-ту.

Пром. способы получения М. а.: 1) парофазное каталитич. окисление бензола воздухом над стационарным оксидиым ванадиймолибденовым катализатором (ок. 50% мирового произ-ва в 1987), 2) парофазное окисление *н*-бутана над стационарным или псевдоожиженным оксидным ванадийфосфорным катализатором (ок. 40% мирового произ-ва). Этот метод экономически предпочтительней бензольного. В обоих способах М. а из реакц. газов выделяют в жидком и твердом состоянии и в виде малеиновой к-ты, к-рую подвергают дегидратации, осуществляемой термически в аппаратах пленочного типа или посредством азеотропной перегонки с *о*-ксилолом. На нек-рых пром установках применяется (с 1986) непрерывный способ улавливания М. а. из реакц. газов орг. р-рителями. Сырой продукт очищают термохим. обработкой и ректификацией. Выход 72–75 мол.% из бензола и 52 55 мол.% из *н*-бутана. Расход бензола или *н*-бутана 1150 1200 кг на 1000 кг М а. Товарный М. а. содержит 99,7–99,9% основного в-ва.

Небольшие кол-ва М. а. получают каталитич. парофазным окислением углеводородов фракции C_4, а также выделяют из побочных продуктов произ-ва фталевого ангидрида из *о*-ксилола.

Ок. 75 80% мирового произ-ва М. а. применяют для получения ненасыщ. полиэфирных смол (см. *Полиалкиленгликольмалеинаты и полиалкиленгликольфумараты*). Его используют также для синтеза фумаровой и яблочной к-т, гидразида малеиновой к-ты (регулятор роста растений), дефолиантов (напр., эндоталя), фунгицидов (каптона и др.), инсектицидов (карбофоса), как модификатор алкидных смол, добавку к смазочным маслам для изменения внутр трения, сырье в произ-ве тетрагидрофталевого ангидрида, ТГФ и γ-бутиролактона.

Т. всп. 102 110 °С, т. самовоспл. 447 °С, ниж. КПВ 1,4% (для пыли 50 г/м^3), верхний – 7,1%.

М. а. раздражает слизистые оболочки глаз и верх. дыхат. путей (сопровождается бронхитами, желудочно-кишечными расстройствами); ПДК 1,0 мг/м^3.

Объем мирового произ-ва ок. 500 тыс. т/год (1986).

Лит Молдавский Б Л, Кериос Ю Д, Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота, Л, 1976, Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed, v 14, N Y, 1981, p 770-93, Trivedi B C, Culbertson B M, Maleic anhydride, N Y L, 1982

А Г Любарский

МАЛО́НОВАЯ КИСЛОТА́ (пропандиовая к-та, метандикарбоновая к-та) $CH_2(COOH)_2$, мол. м. 104,03; бесцв. кристаллы; т. пл. 135,6 °С (с разл.); d_4^{15} 1,6305; K_1 1,40·10^{-3} (pK_1 2,87), K_2 2,07·10^{-6} (pK_2 5,7); хорошо раств. в воде (73,5 г в 100 г) и этаноле, раств. в пиридине и диэтиловом эфире (5–10%), не раств. в бензоле. Щелочные соли хорошо раств. в воде, Ba- и Pb-соли не растворяются. Соли и эфиры М. к. наз. малонатами. Ca-Соль содержится в соке сахарной свеклы.

М. к. образует два ряда производных по карбоксильным группам (кислых и полных): эфиры (см., напр., *Малоновый эфир*), нитрилы (см. *Циануксусная кислота* и *Малононитрил*), амиды, хлорангидриды. Напр., в зависимости от условий р-ции при действии на М. к. $SOCl_2$ образуется полный хлорангидрид (малонилхлорид), $ClCOCH_2COCl$ или полухлорангидрид $ClCOCH_2COOH$.

Выше т-ры плавления или в водном р-ре выше 70 °С М. к легко декарбоксилируется с образованием уксусной к-ты Аналогично замещенные М. к. превращ. в монокарбоновые к-ты: $RCH(COOH)_2 \rightarrow RCH_2COOH + CO_2$. При нагр. с P_2O_5 М. к. образует недооксид углерода C_3O_2. Бромируется до бром- или дибромалоновой к-ты; окисляется под действием HNO_2 до мезоксалевой к-ты $OC(COOH)_2$.

М. к. и ее моноэфиры вступают в р-ции Манниха, Кневенагеля:

$$C_2H_5OOCCH_2COOH + CH_2O + HN(CH_3)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_2H_5OOC(CH_2)_2N(CH_3)_2$$
$$CH_2(COOH)_2 + RCHO \rightarrow RCH(OH)CH(COOH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCH{=}C(COOH)_2 \rightarrow RCH{=}CHCOOH$$

В пром-сти М. к. получают гидролизом циануксусной к-ты. Определяют титриметрически в виде Ba- или Pb-солей. Используют М. к. в синтезе непредельных к-т, флавонов, аминокислот, витаминов B_1 и B_6 и др.

Лит Общая органическая химия, пер с англ, т 4, М, 1983, с 120 22, Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed, v 12, N Y, 1981, p 849 60

Р Я Попова

МАЛО́НОВЫЙ ЭФИ́Р (диэтиловый эфир малоновой к-ты, диэтилмалонат) $C_2H_5OCOCH_2COOC_2H_5$, мол м. 160,18; бесцв. маслянистая жидкость с фруктовым запахом; т. пл. −49,8 °С, т. кип. 198,9 °С, 92 °С/18 мм рт. ст.; d_4^{20} 1,0553; n_D^{20}

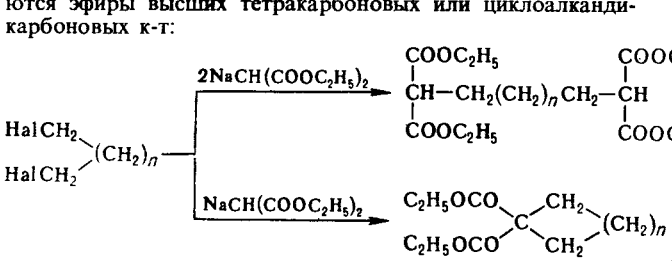
1,41428; μ 7,5·10⁻³⁰ Кл·м; pK_a 13,3 (при 25 °С); мало раств. в воде (2,08%), смешивается с этанолом, диэтиловым эфиром, этилацетатом.

Благодаря высокой подвижности Н-атомов CH_2-группы М. э. легко образует металлич. производные, применяемые во мн. р-циях без выделения. При алкилировании или ацилировании натриевых или этоксимагниевых производных М. э. получают соотв. алкил- или ацилмалоновые эфиры, напр.:

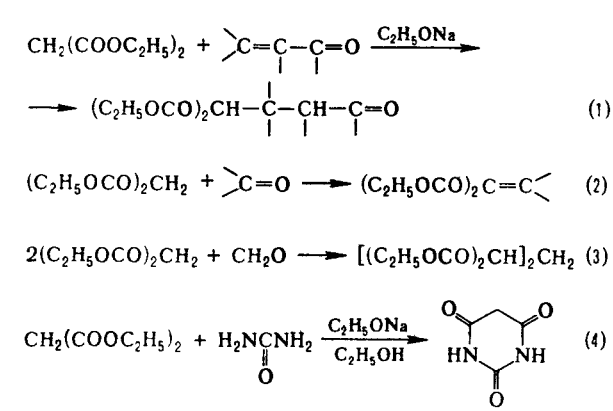
$$NaCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{RHal} RCH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow{Na,\ R'Hal} \rightarrow RR'C(COOC_2H_5)_2$$

R, R′ = Alk, Ac

При взаимод. натриймалонового эфира с дигалогенидами в зависимости от соотношения реагентов (2:1 или 1:1) образуются эфиры высших тетракарбоновых или циклоалкандикарбоновых к-т:



К соед. с активированной двойной связью М. э. присоединяется по р-ции Михаэля (р-ция 1), с карбонильными соед. конденсируется по р-ции Кнёвенагеля (2 и 3), с мочевиной, тиомочевиной или гуанидином образует барбитуровую к-ту или ее тио- и иминопроизводные (напр., р-ция 4), при нитрозировании с послед. восстановлением образующегося производного дает аминомалоновый эфир, используемый в синтезе α-аминокислот.



В пром-сти М. э. получают из монохлоруксусной к-ты:

$$ClCH_2COOH \xrightarrow{KCN} NCCH_2COOH \xrightarrow{H_2O} \rightarrow CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_2(COOC_2H_5)_2$$

М. э. применяют в произ-ве лек. ср-в, напр. снотворных (барбитуратов), седативных и антиконвульсивных; в орг. синтезе и как ароматизирующее в-во в пищ. пром-сти.

Лит.: Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 14, N. Y., 1981, p. 796–810.

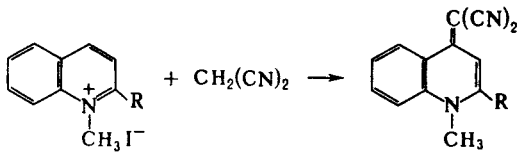
Р. Я. Попова.

МАЛОНОНИТРИ́Л (динитрил малоновой к-ты, малонитрил, пропандиинитрил, дицианометан) $CH_2(CN)_2$, мол. м. 66,07; бесцв. кристаллы; т. пл. 31,6–32,4 °С, т. кип. 218–219 °С; d_4^{35} 1,0494; n_D^{35} 1,4130; μ 11,9·10⁻³⁰ Кл·м; C_p^0 110 кДж/моль; ΔH^0_{crop} −16,55 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 10,06 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −265,9 кДж/моль; S^0_{298} 131 Дж/(моль·К); давление пара при 60 °С 200 Па; η 2,85 мПа·с (32,7 °С); γ 47,9 мН/м (37,5 °С); р-римость (г в 100 г): в воде 13,3, этаноле 40, диэтиловом эфире 20.

М. обладает высокой реакц. способностью и широко применяется в орг. синтезе. Конденсация его с карбонильными соед. в условиях р-ции Кнёвенагеля – общий метод получения дицианоолефинов:

$$CH_2(CN)_2 + RR'C{=}O \rightarrow RR'C{=}C(CN)_2$$

Эта р-ция используется в синтезе 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана и иск-рых красителей. Соед. с дицианометиленовыми группами образуются также при р-циях М. с производными хинолиния, тропилия и циклопропенилия, напр.:



Бромирование М. приводит к дибромманоноитрилу $Br_2C(CN)_2$ – промежут. продукту в синтезе тетрацианоэтилена, р-ция с хлорцианом – к цианоформу $HC(CN)_3$. При действии оснований М. димеризуется в 2-амино-1,1,3-трицианопропен, р-ции к-рого приводят к производным разл. гетероциклич. соединений.

В пром-сти М. синтезируют взаимод. хлорциана с избытком ацетонитрила:

$$ClCN + CH_3CN \rightarrow CH_2(CN)_2 + HCl$$

Он м. б. также получен дегидратацией цианоацетамида действием P_2O_5 или $POCl_3$.

Качеств. анализ М. основан на образовании окрашенных соед. при р-ции с фенантренхиноном или нитропруссидом Na. Количеств. определение осуществляется с помощью ГЖХ или неводного потенциометрич. титрования.

М. применяют в синтезе лек. средств, гербицидов, фунгицидов, дефолиантов, хлорбензальмалонодинитрила, красителей и пигментов и др. Его используют также как сшивающий агент для полимеров, добавку к смазочным маслам, стабилизирующую их вязкость, и комплексообразователь при извлечении золота.

М. высокотоксичен; $ЛД_{50}$ 20–60 мг/кг (крысы, мыши, перорально). Т. всп. 112 °С.

Лит.: Freeman F., «Chem. Rev.», 1969, v. 69, № 5, p. 591–624; Fatiadi A. J., «Synthesis», 1978, № 3, p. 165–204; 1978, № 4, p. 241–82.

Д. В. Иоффе.

МАЛЬТЕ́НЫ (петролены), высококипящие компоненты нефтяных остатков, битумов и кам.-уг. смол, р-римые в низкокипящих предельных углеводородах.

Содержат в своем составе высокомол. углеводороды с т. кип. выше 350–450 °С *нефтяные масла*, и малолетучие гетероароматич. соед. – *нефтяные смолы*. Последние отделяют от нефтяных масел перегонкой в высоком вакууме, азеотропной дистилляцией, селективной экстракцией и др. методами.

М. переходят в р-р при обработке тяжелых нефтяных остатков низшими *н*-алканами (C_5–C_8), петролейным эфиром или бензином и, т. обр., отделяются от нерастворимых в алканах *асфальтенов*, карбенов и карбоидов.

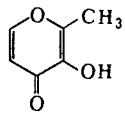
Лит.: Сергиенко С. Р., Таимова Б. Л., Талалаев Е. И., Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти, М., 1979; Поконова Ю. В., Химия высокомолекулярных соединений нефти, Л., 1980.

А. А. Батурин.

МАЛЬТО́ЗА, см. *Олигосахариды*.

МАЛЬТО́Л (3-гидрокси-2-метил-4*H*-пиран-4-он, палатон, пралинол), мол. м. 126,11; бесцв. кристаллы с фруктово-карамельным запахом; т. пл. 164 °С, т. кип. 100–112 °С/2 мм

рт ст , т возг 93 °С, раств в воде глицерине (1,2% при 20 С), пропиленгликоле (2 8%), этаноле (3 3%) плохо – в углеводородах Неустойчив в щелочах, более устоичив в к-тах Широко распространен в природе содержится в молоке, жженом сахаре, солоде, иглах хвойных деревьев, цикории хлебной корке Получается щелочным гидролизом солей стрептомицина и из игл хвойных деревьев Используется при составлении пищ эссенций с фруктовым запахом, парфюм композиций и отдушек для косметич изделий Подавляет рост ряда микроорганизмов, ускоряет развитие нек рых растений $ЛД_{50}$ 2,33 г/кг (крысы, перорально) *Л А Хейфиц*



МАНГАНА́ТЫ, соли несуществующих в своб состоянии к-т Mn Содержат тетраэдрич анионы MnO_4^-, MnO_4^{2-} или MnO_4^{3-}

Манганаты(VII) (перманганаты) соли марганцовой к-ты $HMnO_4$, известны для щелочных и щел -зем металлов, аммония, Ag и Al Фиолетово-черные кристаллы (см табл) Раств в воде Для перманганатов Li, Na и Ca известны кристаллогидраты Твердые M (VII) термически неустойчивы, медленно разлагаются с выделением O_2 уже при комнатной т-ре, скорость разложения возрастает в присут воды и при нагревании В присут восстановителей могут разлагаться со взрывом M (VII) – очень сильные окислители В щелочной среде MnO_4 восстанавливается до MnO_4^{2-}, в нейтральной – до MnO_2, в кислой – до Mn(II) M (VII) используют в аналит химии для определения металлов, оксалатов, иодидов, бромидов и др соед (см *Перманганатометрия*)

СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ МАНГАНАТОВ

Соединение	Сингония	Т разл °С	Плотн г/см³	Р римость в воде г в 100 г
$AgMnO_4$	Моноклинная [а]	160	4 27	0 92
NH_4MnO_4	Ромбич	70	2 22	8 0
$CsMnO_4$	То же	250	3 60	0 23
$Ca(MnO_4)_2\ 4H_2O$	Моноклинная	130 140 [в]	2 5	388
$Ba(MnO_4)_2$	Ромбич	100	3 77	72 4
K_2MnO_4	То же	600 [г]	2 80	
Na_2MnO_4	»	300	2 68	
$BaMnO_4$	»		5 20	
Na_3MnO_4	Кубич [б]	1250 [в]	2 61	Разлагается

[а] $a = 0\ 567$ нм $b = 0\ 827$ нм $c = 0\ 713$ нм $\beta = 92\ 6^0$ [б] $a = 0\ 7595$ нм [в] Т пл

Марганцовая к-та $HMnO_4$ образуется при действии на перманганаты конц H_2SO_4 и существует только в подкисленных водных р-рах, разлагается до Mn_2O_7 и H_2O, сильный окислитель

Манганаты(VI) (манганаты) – соли марганцоватой к-ты H_2MnO_4, известны только для щелочных металлов и Ba Зеленые кристаллы При нагр разлагаются до M (V), MnO_2 и O_2 Окислители, восстанавливаются до Mn(IV) в нейтральной среде и до Mn(II) – в кислой Сильные окислители (напр , Cl_2) окисляют M (VI) до M (VII) В нейтральном и кислом р-ре возможно диспропорционирование M (VI) до M (VII) и M (IV) При действии к-т на M (VI) образуется H_2MnO_4, к-рая быстро разлагается на MnO_2 и $HMnO_4$ M(VI) легко образуют двойные соли с сульфатами и хроматами металлов M (VI) получают в пром-сти аиодным окислением Mn в расплаве щелочи или MnO_2, в лаборатории м б получены термич разложением M (VII) при контролируемых условиях

Манганаты(V) (гипоманганаты) – соли марганцоватистой к-ты H_3MnO_4, известны только для Li, Na, K и Ba Зеленые кристаллы В водном р-ре быстро происходят диспропорционирование M (V) до M (VI) и MnO_2 и р-ция с перманганатами $MnO_4^{3-} + MnO_4^- \rightarrow 2MnO_4^{2-}$ Получают M (V) пропусканием O_2 через расплав смеси MnO_2 с NaOH (атомное отношение Na Mn = 3 1) при 800 °С либо восстановлением р-ров M (VII) сульфитом Na

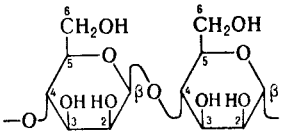
Соед типа $CaMnO_3$, Mg_6MnO_8 и др представляют собой не соли, а двойные оксиды, в воде не растворяются

Наиб важное практич значение имеет *калия перманганат*, K_2MnO_4 – промежут продукт в пром схемах получения $KMnO_4$ из MnO_2, $BaMnO_4$ (касселева, или марганцовая, зелень) – зеленый пигмент, обычно используемый для фресковой живописи, $Ba_3(MnO_4)_2$ – голубой пигмент для пластмасс, художеств красок и эмалей, $Ca_3(MnO_4)_2\ 5H_2O$ применяют для стерилизации питьевой воды M (V) входят в состав малярной краски – марганцевой синей *П М Чукуров*

МАНГАНИН, см *Меди сплавы*

МАННА́НЫ, прир полисахариды, в составе к-рых остаток D-маннозы является единственным или преобладающим моносахаридом Встречаются в высших и низших растениях и грибах, характеризуются большим разнообразием структур, физ -хим св-в и биол ф ций

Линейные β-1 → 4-М (см ф-лу), подобно целлюлозе, не раств в воде и в качестве структурных полисахаридов входят в состав клеточных стенок нек-рых высших растений и водорослей, они также участвуют в построении защитных оболочек плодов и семян, напр скорлупы орехов Химически близкие линейные глюкоманнаны (содержат наряду с маннозой остатки глюкозы) с тем же типом связей между моносахаридными остатками, часто содержащие ацетильные группы, относятся благодаря р-римости в воде к растит слизям и запасаются в качестве резервного материала рядом однодольных растений (напр , в луковицах лилиецветных и клубнях орхидных) В меньших кол-вах аналогичные полисахариды встречаются как компоненты гемицеллюлоз древесины



Участок линейного β-1→4-маннана

Известны разветвленные галактоманнаны, в к-рых к β-1 → 4-связанным остаткам D-маннопиранозы центр линейной цепи присоединены связями α-1 → 6 единичные остатки D-галактопиранозы и галактоглюкоманнаны, к-рые в отличие от галактоманнанов содержат в главной цепи остатки D-глюкопиранозы, связанные с остатками маннопиранозы β-1 → 4-связями Соотношение между тремя моносахаридами в галактоглюкоманнанах может варьировать в широких пределах Галактоглюкоманнаны – компоненты гемицеллюлоз хвойной и лиственной древесины, галактоманнаны – резервные в-ва семян бобовых, нек-рые из них, напр гуаран из семян гуара [Cyamofsis tetragonoloba (guar gum)] или полисахарид цареградских рожков [Ceratonia siliqua (locust bean gum)], производят в пром масштабах и широко используют в качестве загустителей и стабилизаторов суспензий и эмульсий, в первую очередь в пищ , бумажной, текстильной и нефтедобывающей пром-сти Мировое произ-во гуарана составляет 60 000 – 90 000 т/год (1986), главный его потребитель – США

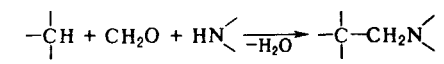
Разнообразные по структуре М содержатся в грибах Наиб изучены дрожжевые М , в частности компонент клеточных стенок пекарских дрожжей Saccharomyces cerevisiae, к-рый в нативиом виде является маннопротеином Его углеводные цепи, построенные из остатков D-маннозы (степень полимеризации ок 350), присоединены через остаток N, N-диацетилхитобиозы N гликозидной связью к амидным группам остатков аспарагина белковой части молекулы В жестких условиях щелочной экстракции, применяемых для выделения М из дрожжей, белковая часть молекул разрушается Полисахарид содержит центр цепь из α-1 → 6-связанных остатков D-маннопиранозы и многочисл ответвления в виде коротких олигосахаридных цепочек со связями α-1 → 2 (концевой невосстанавливающий остаток м б присоединен связью α-1 → 3), присоединенных в положения 2 главной цепи, нек-рые олигосахариды присоединены с помощью фосфодиэфирных связей Др дрожжи могут содержать М , существенно отличающиеся степенью разветвлен-

ности, типами связей, наличием остатков β-D-маннопиранозы, содержанием остатков фосфорной к-ты и т. д. Структурой М. определяются св-ва поверхности клеток дрожжей, в частности их антигенная специфичность.

Лит The polysaccharides, ed by G O Aspinall, v 2, N. Y, 1983 *А И Усов*

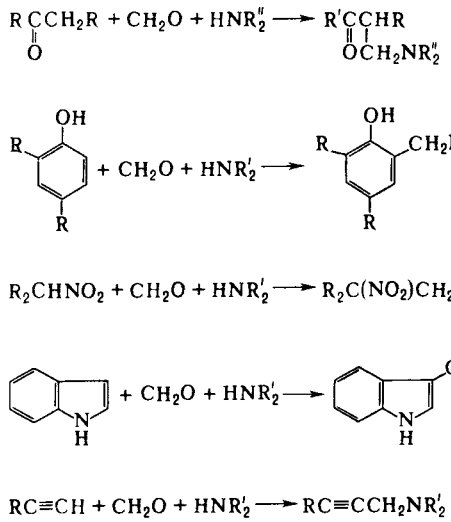
МАННИ́Т, см. *Циклиты.*

МА́ННИХА РЕА́КЦИЯ, аминометилирование соед. с подвижным атомом водорода под действием формальдегида и в осн. вторичных аминов с образованием т. наз. оснований Манниха:

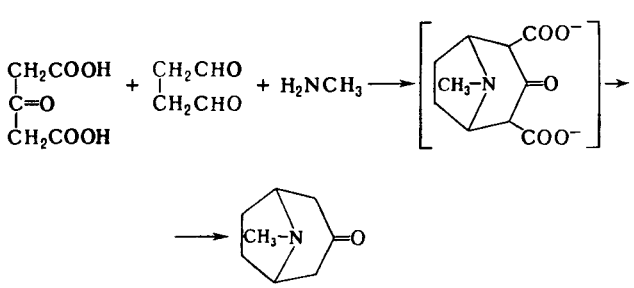


Первичные амины и аммиак реагируют аналогично, однако образующиеся продукты способны к дальнейшим превращениям.

Обычно М. р проводят в присут. к-т, реже – оснований. Наиб. используемые р-рители – спирты, H_2O, CH_3COOH, нитробензол В качестве соед., содержащих подвижный атом Н, используют, как правило, альдегиды, кетоны, карбоновые к-ты и их производные, фенолы, нитроалканы, гетероциклич. соед., производные ацетилена, синильную к-ту, напр :



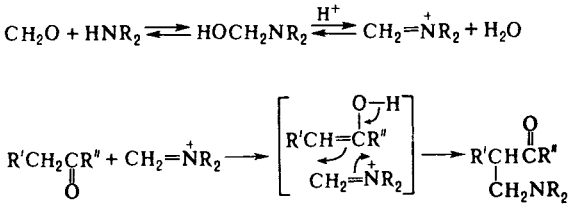
В нек-рых случаях вместо CH_2O применяют алифатич. и ароматич. альдегиды и кетоны. Диальдегиды вступают в двойную конденсацию Манниха, напр., в синтезе алкалоида тропинона



При использовании в качестве соед. с подвижным атомом Н спиртов, аминов, тиолов, фосфинов и др. р-ция протекает соотв. как O-, N-, S- или P-аминометилирование, напр.:

$$ROH + CH_2O + HNR'_2 \rightarrow ROCH_2NR'_2$$
$$R_2NH + CH_2O + HNR'_2 \rightarrow R_2NCH_2NR'_2$$
$$PH_3 + CH_2O + HNR_2 \rightarrow P(CH_2NR_2)_3$$

Предполагают, что М. р. протекает через иминиевые соли, образующиеся из CH_2O и амина и реагирующие затем с образованием аминопроизводного, напр.:



Иногда в М. р. вводят заранее приготовленную соль имиия, напр. $CH_2{=}\overset{+}{N}CH_3\ Cl^-$, что облегчает проведение аминометилирования.

Основания Манниха – промежут. продукты при получении ненасыщ. кетонов, альдегидов, нитросоединений и гетероциклов.

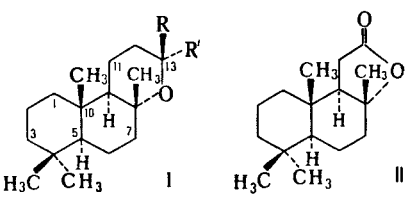
Р-ция применяется в синтезе прир. в-в и лек. препаратов. Открыта К. Маннихом в 1917.

Лит Вацуро К В, Мищенко Г Л, Именные реакции в органической химии, М, 1976, с 268–69, Общая органическая химия, пер с англ, т 2, М, 1982, с 524, 561, 603 04, Tramontini M, «Synthesis», 1973, № 12, p 703–75.

Е Г. Тер-Габриэлян

МАННО́ЗА, см *Моносахариды.*

МАНОИЛОКСИ́ДЫ (8α,13-эпокси-14-лабден), мол. м. 290,43. Известны (13*R*)-М. (ф-ла I; R = CH_3, R′ = $CH{=}CH_2$); бесцв. кристаллы; т. пл. 29 °С; $[\alpha]_D^{13}$ +19,6° (этаиол), и (13*S*)-М. (I; R = $CH{=}CH_2$, R′ = CH_3); бесцв. кристаллы; т. пл. 101 °С; $[\alpha]_D^{25}$ +43,3° (хлороформ). Не раств. в воде,



раств. в орг. р-рителях. Обнаружены во мн. хвойных растениях. При гидрировании дают дигидроманоилоксиды. Селеном (13*R*)-М. дегидрируется в 1,2,5-триметилнафталин, при действии озона и послед. окислении CrO_3 дает норамбреинолид II. Простейший метод синтеза М. – дегидратация склареола к-тами. Нек-рые продукты превращения М. обладают сильным запахом амбры и используются в парфюм. пром-сти.

Лит Влад П Ф, «Успехи химии», 1982, т 51, в 7, с 1129 56

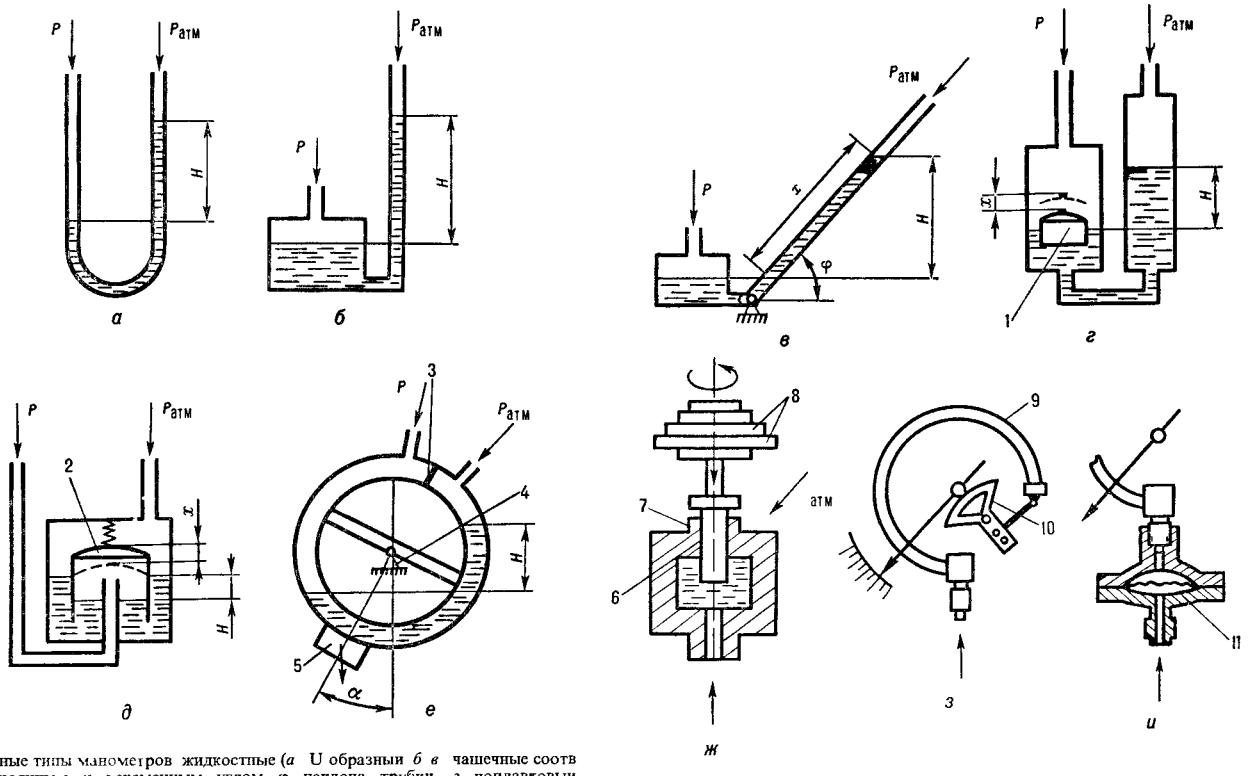
П Ф Влад

МАНО́МЕТРЫ (от греч. manós – редкий, неплотный и metréō – измеряю), служат для измерения давления жидкостей, газов и паров. Различают М. для определения абс. давления, отсчитываемого от нуля (полного вакуума); избыточного давления, т.е. превышения давления над атмосферным; разности двух давлений, отличающихся от атмосферного (дифференциальные М., или дифманометры). Приборы для измерения давления, соответствующего атмосферному, наз. барометрами, давления ниже атмосферного – *вакуумметрами*, избыточного давления и давления ниже атмосферного – мановакуумметрами. Шкалы М. могут быть градуированы в килопаскалях (кПа) или мегапаскалях (МПа), а также в кгс/м^2, кгс/см^2, барах, мм вод. ст., мм рт. ст. и др.

По принципу действия М. могут быть жидкостными, грузопоршневыми, деформационными (см. рис.), тепловыми и др., по способу представления информации о величине измеряемого давления – показывающими, регистрирующими и сигнализирующими Кроме М с непосредств. отсчетом показаний применяют т. наз бесшкальные датчики (измерительные преобразователи) давления с унифицированными (стандартизованными) пневматич. или

электрич выходными сигналами Такие датчики широко используют в системах автоматич контроля, регулирования и управления химико-технол процессами, в частности при автоматизации пожаро- и взрывоопасных произ-в Датчики давления должны надежно работать при наличии интенсивной вибрации, нестационарных температурных и электромагн полей, а также в агрессивных средах, в условиях высокой влажности, запыленности и загазованности окружающей среды

Дифманометры применяют в приборах для измерения уровня и плотности жидкости по величине гидростатич давления, а также в приборах для измерения расхода жидкости, пара или газа по перепаду давлений на сужающих поток устройствах (диафрагмах, соплах Вентури и др)



Основные типы манометров жидкостные (*а* U образный *б в* чашечные соотв с постоянным и переменным углом φ наклона трубки *г* поплавковый *д* колокольный *е* кольцевой) грузопоршневые (*ж*) деформационные (*з* – показывающий с трубчатой пружиной *и* мембранный разделитель давлений с закрытой камерой) 1 – поплавок 2 колокол, 3 перегородка 4 опора 5 8 грузы 6 поршень 7 цилиндр 9 пружина 10 передаточный механизм 11 камера *p* $p_{атм}$ соотв измеряемое и атмосферное давления *H* высота столба манометрич жидкости, *x*, α_x меры измеряемого давления

Жидкостные М В таких приборах измеряемое давление (разрежение) либо разность давлений уравновешивается давлением столба манометрич жидкости, заполняющей прибор Диапазон измерения – 10 – 10^5 Па Жидкостные М применяют в осн при определении давления в лаб условиях и при поверке других М Погрешность измерения U-образных и чашечных М (0,5–1,0%) определяется погрешностью самого прибора, ошибкой отсчета показаний и несоответствием действительного и расчетного значений плотности манометрич жидкости Двухчашечные (компенсационные) микроманометры с верх пределами измерения до 2,5 10^3 Па имеют погрешность 0,02 0,05% При малых пределах измерения (до 10^4 Па) М заполняют легкими жидкостями (водой, спиртом, толуолом, силиконовым маслом), при увеличении пределов измерения до 10^5 Па – ртутью

В поплавковых, колокольных и кольцевых дифманометрах мера измеряемого давления (перепада) – не высота столба жидкости, а определяемое им положение подвижного элемента прибора Манометрич жидкостью в поплавковых дифманометрах обычно служит ртуть или силиконовое масло Пределы измерения серийных приборов (от 4 10^3 Па до 0,16 МПа) обеспечиваются изменением высоты и диаметра одного из сосудов дифманометра Погрешность не более 2,5% от верх предела измерения Колокольные дифманометры (манометрич жидкость – обычно вода или масло) используют для измерения малых давлений и перепадов давлений от 25 до 400 Па Погрешность 1,5 и 2,5% от диапазона измерения

В кольцевых дифманометрах (кольцевых весах) замкнутый сосуд с непроницаемой перегородкой в верх части установлен на призматич опору, к-рая расположена в центре тяжести сосуда Под действием разности давлений по обе стороны перегородки манометрич жидкость перемещается внутри кольца в сторону полости с меньшим давлением Кольцо поворачивается в обратном направлении, пока момент силы, действующей на перегородку, не станет равным моменту силы тяжести противодействующего груза Мера измеряемой разности давлений – угол поворота кольца Осн достоинства кольцевых М высокая чувствительность, независимость угла поворота от плотности манометрич жидкости, независимость показаний от т-ры окружающего воздуха Верх пределы измерения от 400 до 2,5 10^4 Па, погрешность 1,0 и 1,5% от предела шкалы

Поплавковые, колокольные и кольцевые дифманометры показывающие или записывающие приборы, к-рые м б снабжены счетчиками расхода, регуляторами, сигнализаторами, а также устройствами для получения унифицированных пневматич или электрич сигналов дистанц передачи

Грузопоршневые М В этих приборах измеряемое давление, действующее через манометрич жидкость на поршень М , уравновешивается весом поршня и набора калиброванных грузов Наиб распространены М с неуплотненным поршнем, между к рым и цилиндром имеется небольшой зазор Пространство под поршнем заполнено спец маслом, к-рое под давлением поступает в зазор и обеспечивает

смазку трущихся пов-стей. При измерении давления для уменьшения трения между цилиидром и поршнем последний приводится во вращение электродвигателем или вручную. Изменяя вес грузов и площадь сечения поршня, можно изменять пределы измерения М. в широком диапазоне (от 2500 Па до 2500 МПа). Приборы отличаются высокой точностью и стабильиостью показаний; погрешность от 0,02 до 0,2% от верхнего предела измерения. Для определения небольших избыточных давлений, разрежения, абсолютного и атмосфериого давлений применяют М. спец. конструкций. Грузопоршневые М. используют, как правило, для поверки М. др. типов и при лаб. измерениях.

Деформационные М. Измеряемое давление или разность давлений определяется по деформации упругих чувствит. элементов: трубчатых манометрич. пружин – одно- и двухвитковых, S-образных, винтовых, геликоидальных, спиральных; плоских и гофрированных мембран; мембранных коробок; сильфонов: цилиндрич. трубок и стаканов. Пределы измерения от 10 до 2,5 10^9 Па. Простота преобразования давления в упругую деформацию чувствит. элемента и большое разнообразие удобных в эксплуатации конструкций обусловили широкое применеиие деформационных М. в хим. пром-сти Наиб. распространены т. иаз. пружинные М. с одновитковым трубчатым чувствит. элементом. Под действием давления деформируется сечение пружины и происходит перемещение ее своб. конца, преобразуемое передаточным механизмом в перемещение стрелки, к-рая показывает давление по шкале. Диапазон измерения обычно от 0,1 до 2500 МПа, погрешность 0,16 4,0%.

В химии и хим. технологии для защиты пружинных М. от контакта с агрессивными и высокотемпературными средами часто используют т. наз. мембранные разделители давления с закрытой камерой. Внутр. полость манометрич. пружины заполняется минер. или силиконовым маслом, через к-рое передается измеряемое давление рабочей среды, непосредственно соприкасающейся с разделительной мембраиой. Последиюю изготовляют из нержавеющих сталей и сплавов, в т ч с высоким содержанием Ni и Mo, а также из титановых сплавов и Ta. При измерении давления вязких, полимеризующихся и кристаллизующихся сред применяют т. иаз. бескамерные М. с открытым чувствит. или разделит. элементом - сильфоном либо мембраной.

Для измерения небольших давлений (разрежений) и разности давлений применяют М. с чувствит. элементами в виде сильфонов, гофрированных мембран и мембранных коробок В зависимости от диаметра, толщины и св-в материала, формы и глубиины гофрировки чувствит. элементов можно измерять давление от 100 до 10^7 Па и более. Погрешность 0,5 2,5%.

В хим. пром-сти распространены датчики, осиованные обычно на принципе электрич. (реже - пневматич.) компенсации. Диапазон измерения от 100 Па до 1000 МПа, погрешиость 0,5 - 1,5%. Наиб. перспективны приборы, действие к-рых основано на т. наз. тензорезистивном эффекте - изменении электрич сопротивления твердого проводника (чувствит. элемента) в результате его деформации, пропорциональной измеряемому давлению. Эти датчики отличаются простотой коиструкции, небольшими габаритами и массой, повыш. виброустойчивостью, высокими динамич характеристиками и небольшой погрешностью (0,25 0,50%). В СССР разработан комплекс тензорезисторных преобразователей давления (избыточного и абсолютиого, а также разрежения) и разности давлений с упругими чувствит. элементами на основе монокристаллич. подложек из искусств. сапфира с кремниевыми тензорезисторами. Диапазон измерения от 60 до 10^8 Па, погрешность обычно не превышает 0,1, 0,25 или 0,5%. В комплекс входят также преобразователи гидростатич. давления, предназначенные для получения информации о плотности или уровне жидкостей, к-рые находятся в открытых либо закрытых резервуарах под давлением. Фланцевое крепление датчика к резервуару с рабочей жидкостью и бескамерная конструкция мембранного измерит. узла позволяют контролировать гидростатич. давление агрессивных, вязких и кристаллизующихся сред при 200 300 °С.

В манганиновых датчиках под действием давления изменяется электрич. сопротивление тонкой манганиновой проволоки. Эти датчики обычно используют для измерения давления св. 100 МПа. Принцип устройства иидуктивных датчиков состоит в изменении индуктивности системы при перемещении чувствит. элемента. Индуктивность системы зависит от магн. сопротивлеиия зазора в магнитопроводе или от реактивного магн. сопротивления, к-рое изменяется с введением в зазор электропроводиой пластины либо короткозамкиутого витка.

Действие емкостных датчиков основано иа преобразовании перемещения чувствит. элемеита в изменение емкости конденсатора, зависящее от зазора между обкладками, их площади, материала диэлектрика или диэлектрич. проницаемости. Этим датчикам свойственны значит. температурные погрешности. В трансформаторных датчиках входное перемещение чувствит. элемента и соединенного с ним плунжера изменяет коэф. индуктивной связи между системами обмоток, одна из к-рых питается переменным током. Эффективное значение эдс, наводимой в др. обмотке, является выходной величиной датчика. Погрешность обычно 1,5 2,5%

Принцип дейсгвия электронных и ионных датчиков основан на изменении характеристик соотв. электронных и ионных ламп при взаимном перемещении их электродов, один из к-рых связан с чувствит. элементом датчика. Действие магнитоупругих датчиков обусловлено св-вом ферромагн. материалов изменять магн. проницаемость под действием давления. Чувствит. элемент – обмотка с замкнутым магнитопроводом, деформирующимся под влиянием входного перемещения или усилия, пропорционального измеряемому давлению. В пьезоэлектрич. датчиках используется эффект появления зарядов на гранях кристалла (обычно кварца) при его сжатии. Величина заряда пропорциоиальиа уд. давлению и площади грани, перпендикулярной к «электрической» оси.

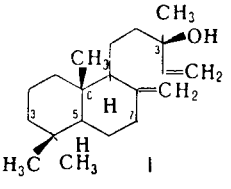
Радиац. датчики обычно состоят из чувствит. элемента, воспринимающего измеряемое давлеиие, источника и приемника лучистой энергии и расположенного между ними экрана. Действие датчиков основано на зависимости от давления интенсивности потока, поступающего от источника излучения к приемнику. При изменении давления чувствит. элемент вызывает пропорциональное перемещеиие экрана, управляющего интенсивностью потока. Наиб. распространены приборы, использующие видимый свет (оптич. датчики) либо проникающее γ- или β-излучение. Источники: излучения видимого света – лампы накаливания, ртутные точечные лампы высокого давления, лампы тлеющего разряда и др.; жестких излучений – рентгеновские трубки, искусств. радиоактивные в-ва. Приемники: видимого излучения – вакуумные и газоиаполнениые элементы с внеш. фотоэффектом, фотосопротивления, вентильные фотоэлементы с фотоумножителями; жестких излучений – ионизац. камеры, счетчики Гейгера – Мюллера, пропорциональные, сцинтилляц. и кристаллич. счетчики.

Тепловые М. Используют для измерения небольших абс. давлений (1 10^3 Па). Действие основано на линейной зависимости теплопроводности газов от степени их разрежеиия в указанных пределах. М. представляет собой стеклянный баллон, внутр. полость к-рого соединена с аппаратом, где измеряется давление. Внутри баллона находится тоикая вольфрамовая нить, нагреваемая электрич. током. При изменении давления изменяется теплоотвод от нити. Если поддерживать постоянным ток накала нити, то при изменении давления изменится ее т-ра. Изменяя силу тока так, чтобы эта т-ра оставалась постоянной, можно за меру измеряемого давления принять величину тока или напряжения, подаваемого на нить.

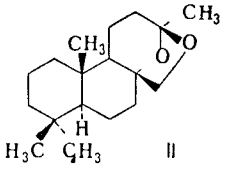
Лит Граменицкий В Н, Грузопоршневые измерительные приборы, М, 1973, Преображенский В П, Теплотехнические измерения и приборы, 3 изд, М, 1978, Гонек Н Ф, Манометры, Л, 1979, Осипович Л А, Датчики физических величин, М, 1979. Измерения в промышленности Справочник, под

ред П Профоса пер с нем М 1980 Полупроводниковые тензорезисторные измерительные преобразователи теплоэнергетических параметров под ред А Я Юровского М 1983 *А Я Юровский*

МАНООЛ [(13*R*)-лабда-8(20),14 диен 13-ол, ф-ла I], мол м 290,43, бесцв кристаллы, т пл 53 °С, т кип 144–145 °С/0,2 мм рт ст, $[\alpha]_D^{19}$ + 30,4 °С (этанол), не раств в воде, хорошо раств в орг р-рителях Обнаружен во мн хвойных растениях, получают из австралийской желтой сосны Darqdium biforme В сосне скрученной (Pinus contorta) найден 13-эпиманоол, а в нек-рых растениях рода Viguiera – энантиоманоол При гидрировании М дает тетрагидро-М, при дегидрировании смесь 1 2 5 триметилнафталина и 1,7-диметилфенантрена При окислении $KMnO_4$ образует соед



I



II

ф-лы II, применяющееся в парфюм пром-сти в качестве заменителя серой амбры Получают М многостадийным синтезом из 2,2,6 триметилциклогексанона М – биогенетич предшественник нек-рых три- и тетрациклич дитерпеноидов

Лит Влад П Ф «Успехи химии» 1982 т 52 в 7 с 1129 56 *П Ф Влад*

МАРГАНЕЦ (от нем Manganerz – марганцевая руда, лат Manganum) Mn, хим элемент VII гр периодич системы, ат н 25, ат м 54,9380 В природе один устойчивый изотоп ^{55}Mn Конфигурация внеш электронной оболочки атома $3d^54s^2$ степени окисления от + 2 до + 7, наиб устойчивы соед Mn(II) и Mn(VII), энергии ионизации при последоват переходе от Mn^0 к Mn^{2+} соотв равны 7,435 и 15,6401 эВ, электроотрицательность по Полингу 2,5, ионные радиусы (в скобках указаны координац числа) Mn^{2+} 0,080 нм (4), 0,089 нм (5), 0,104 (7), Mn^{7+} 0,039 (4), 0,060 им (6)

Содержание М в земной коре 0,1% по массе, в океанич воде $2\ 10^{-7}$% В своб виде в природе не встречается Входит в состав множества минералов, преим типа оксидов Наиб распространены пиролюзит β MnO_2, псиломелан $mMO\ nMnO_2\ xH_2O$ [M = Ba, Ca, K, Mn(II)], манганит β-MnOOH браунит $3Mn_2O_3\ MnSiO_3$, родохрозит $MnCO_3$ Главные месторождения марганцевых руд (50–75% мировых запасов, 1981) иаходятся в СССР За рубежом крупнейшие месторождения известны в ЮАР (более 3 млрд т в пересчете на металл), Австралии (490 млн т), Габоне (450 млн т), Бразилии (100 млн т), Индии (80 млн т), Гане (10 млн т) Общая мировая добыча марганцевых руд 20 25 млн т/год Большое кол-во М содержат железо-марганцевые конкреции, расположенные в Тихом, Атлантическом и Индийском океанах, их ресурсы в Тихом океане оцениваются в 90 1650 млрд т

Свойства. Компактный М – серебристо белый металл Известно 4 кубич кристаллич модификации М ниже 710 °С устойчива α-форма (a = 0,89125 нм, z = 58, пространств группа $I\bar{4}3m$ плотн 7,44 г/см^3), при 710–1090 С β форма (a = 0,6300 нм, z = 20, пространств группа $P4_132$, плотн 7 29 г/см^3), при 1090 1137 °С – γ-форма (a = 0,38550 нм при 1100 °С, z = 4, пространств группа $Fm3m$ плотн 6,37 г/см^3) выше 1137 °С – δ-форма (a = 0,30750 нм при 1143 °С, z = 2, пространств группа $Im3m$ плотн 6,28 г/см^3), ΔH^0 полиморфных переходов (в кДж/моль) α → β 2,2, β → δ 2,1, δ → γ 1,9 При охлаждении до комнатной т-ры γ-форма переходит в тетрагон кристаллич модификацию (a = 0,3774 нм, c = = 0,3525 нм, плотн 7,21 г/см^3) Т пл 1244 °С, т кип ок 2080 °С, C_p^0 [в Дж/(моль К)] α-формы 26,3, β 26,5, γ 27,6, $\Delta H^0_{пл}$ 12,0 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 227 кДж/моль, ур-ния температурной зависимости давления пара $\lg p$ (Па) = 10,8828 – $-\ 13625/T$ (1043 ⩽ T ⩽ 1158 К) и $\lg p$ (Па) = 20,005 – $-\ 14850/T - 2{,}52 \lg T$ (1517 ⩽ T ⩽ 2353 К), температурный коэф линейного расширения (в К$^{-1}$) в интервале 0 20 °С для α-Mn 2,23 10^{-5}, β 2,49 10^{-5}, γ 1,475 10^{-5}, ρ (в мкОм см) для α-Mn ~ 140, β 91, γ 35 40, температурный коэф ρ (в К$^{-1}$) для α-Mn (2–3) 10^{-4}, β 1,36 10^{-3}, γ (5,5–6,5) 10^{-3}, теплопроводность 66,5 Вт/(см К) Ниже −173 °С М антиферромагнитен, при более высоких т-рах парамагнитен магн восприимчивость + 9 6 10^{-6} Модификации α β и δ хрупкие γ-Mn пластичен, но после деформации медленно разрушается, твердость по шкале Роквелла α Mn 70, γ Mn 20

М легко окисляется иа воздухе, образуя выше 800 °С окалину, состоящую из внутр слоя MnO и внеш слоя Mn_3O_4 Ниже 800 °С образуется Mn_2O_3, а при т-рах ниже 450 °С – MnO_2 (см *Марганца оксиды*) Поглощает H_2 (до 60 см^3 на 100 г М) с образованием твердых р-ров

М взаимод с галогенами, давая дигалогениды MnX_2 (с фтором также MnF_3 и MnF_4) – кристаллы, хорошо раств в воде (кроме MnF_2), образуют кристаллогидраты (см также табл) Для $MnBr_2$ т пл 698 °С, MnI_2 638 °С Дихлорид $MnCl_2$ получают взаимод MnO_2 с конц соляной к-той или Mn, MnO либо $MnCO_3$ с газообразным HCl, применяют для получения пигментов, как катализатор в орг синтезе, ре-

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

Показатель	MnF_2	MnF_3	$MnCl_2$	β MnS	MnS_2	MnP	MnSi	Mn_3Si	Mn_5Si_3
Цвет	Бледно розовый	Красно коричневый	Розовый	Серо стальной или зеленый	Красно-коричневый	Темно серый или черный			
Сингония	Тетрагон	Моноклинная	Тригон	Кубич	Кубич	Ромбич	Кубич	Кубич	Гексагон
Параметры решетки									
a нм	0 48734	0 8904	0 620	0 559	0 6097	0 5249	0 4548	0 2851	0 6898
b нм		0 5037				0 3167	–		
c нм	0 3103	1 3448	–			0 5905			0 4802
угол град		92 74 (β)	34 53 (α)						
Число формульных единиц в ячейке	2	12	1	4	4	4	4		2
Пространств группа	$P4/mnm$	$C/2c$	$R\bar{3}m$	$F\bar{4}3m$	$Pa3$	$Pnma$	$P2_13$	$Im3m$	$P6_3/mcm$
Т пл °С	900[а]		650 0[б]	1530		1147	1270	1075 (с разл)	ок 1300
Плотн г/см^3	3 92		2 977	4 0	3 463				
C_p^0 Дж/(моль К)	67 95		72 93	49 9	69 33	47 6	45 94	99 6	194
$\Delta H^0_{обр}$ кДж/моль	– 846 7	– 1070	– 481 2	– 214	– 207	– 96	– 77 8	– 111	– 273
S^0_{298} Дж/(моль К)	93 90	97	118 2	80 7	99 91		47 1	104	235

[а] Т кип ок 1640 °С, $\Delta H^0_{пл}$ 14 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 256 кДж/моль [б] Т кип 1240 °С, $\Delta H^0_{пл}$ 37,6 кДж/моль, $\Delta H^0_{исп}$ 148 кДж/моль

агент для обнаружения $S_2O_8^{2-}$, IO_4^-, для обработки семян с целью ускорения роста растений, в физ.-хим. анализе как репер. Трихлорид $MnCl_3$ образуется при взаимод. MnO_2 с р-ром HCl в этаноле при $-63\,^\circ C$, при нагр. до $40\,^\circ C$ разлагается с выделением Cl_2. Быстрым охлаждением паров, образующихся при взаимод. MnF_3 с F_2 при т-рах выше $550\,^\circ C$, получают тетрафторид MnF_4 – голубые кристаллы, при нагр. до $70\,^\circ C$ разлагается с выделением F_2, $\Delta H^0_{обр}$ –1109 кДж/моль.

При иагр. М. взаимод. с S, N_2, P, C, Si и др. неметаллами. Известны нитриды MnN_6, Mn_3N_2, Mn_4N, MnN, Mn_6N_5, Mn_3N_2 и Mn_xN с $x = 9{,}2$–$25{,}3$. Сульфид MnS существует в трех кристаллич. модификациях (β-форма – минерал алабандин), плохо раств. в воде и м. б. осажден из р-ров солей Mn^{2+} сульфидами щелочных металлов.

Фосфиды М.: MnP, MnP_3, Mn_2P (т. пл. $1327\,^\circ C$), Mn_3P (т. пл. $1105\,^\circ C$), Mn_3P_2 (разлагается при $1090\,^\circ C$) и Mn_4P (т. пл. $1085\,^\circ C$ с разл.).

Карбиды М.: Mn_3C [разлагается при $950\,^\circ C$, C_p^0 93.3 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ 5,6 кДж/моль, S^0_{298} 98,7 Дж/(моль·К)], Mn_5C_2 (разлагается при $1050\,^\circ C$, $\Delta H^0_{обр}$ – 66,1 кДж/моль), $Mn_{15}C_4$ (разлагается при $850\,^\circ C$), Mn_7C_3 [разлагается при $1100\,^\circ C$, $\Delta H^0_{обр}$ – 98,7 кДж/моль, S^0_{298} 217 Дж/(моль·К)] $Mn_{23}C_6$ (разлагается при $1025\,^\circ C$, $\Delta H^0_{обр}$ – 287 кДж/моль), Mn_2C. Макс. р-римость углерода в α-, β- и γ-Mn соотв. равна 1,3, 0,4 и 2,0% по массе.

Силициды М.: MnSi, $MnSi_{1,7}$ [т. пл. $1160\,^\circ C$ с разл., C_p^0 58,70 Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{обр}$ –83,7 кДж/моль, S^0_{298} 55,5 Дж/(моль·К)], Mn_3Si, Mn_5Si_3.

М. взаимод. с водой при комнатной т-ре очень медленно, при нагр. – с умеренной скоростью. Реагирует с разб. соляной и азотной к-тами и с горячей H_2SO_4 с образованием солей Mn^{2+}. Из р-ров солей Mn^{2+} (см. *Марганца карбонат, Марганца нитрат, Марганца сульфат*) при pH 8,7 осаждается плохо растворимый в воде $Mn(OH)_2$ слабое основание. Еще более слабые основные св-ва проявляет нерастворимый в воде гидроксид Mn(III). Известны неустойчивые соли ортомарганцоватистой H_4MnO_4 и марганцоватистой H_3MnO_4 к-т. Наиб. важны соли марганцоватой к-ты H_2MnO_4 – манганаты и марганцовой к-ты $HMnO_4$ – перманганаты (см. *Манганаты*).

Получение. М. получают методами *металлотермии* – карбо-силико- или алюминотермич. восстановлением рудных концентратов, а также выщелачиванием руд H_2SO_4 с послед. электролитич. восстановлением $MnSO_4$. Предварительно руды М. обогащают, иногда обжигают (для разложения карбонатов), восстанавливают (для перевода в соед. Mn^{2+}) или сплавляют с кварцитом.

Карботермич. восстановлением получают высокоуглеродистый ферромарганец (содержащий 6–8% C), силикотермическим – низкоуглеродистый ферромарганец (~ 0,1% C), алюминотермическим чистый М. Металлич. М. с низким содержанием C и Fe получают также восстановлением концентратов силикомарганцем (содержит более 36% Si).

Наиб. чистый М. с концентрацией примесей металлов менее 0,1% получают электролизом р-ров $MnSO_4$ (с концентрацией 35–40 г/л) в присут. $(NH_4)_2SO_4$ (ок. 150 г/л) при pH 8,0–8,5. Для очистки от газовых примесей жидкий М. вакуумируют или перегоняют в вакууме.

Определение. Качественно Mn^{3+} обнаруживают по красно-фиолетовому окрашиванию, возникающему при добавлении р-ров солей Mn^{3+} к щелочному р-ру формальдоксима или по коричневому пятну, появляющемуся на фильтровальной бумаге (смоченной предварительно р-ром 8-гидроксихинолина) после нанесения капли р-ра соли Mn^{3+}.

Количественно М. определяют спектрофотометрически в виде иона MnO_4^- (предварительно Mn^{2+} и Mn^{3+} окисляют до MnO_4^- избытком KIO_4 в среде HNO_3–H_3PO_4).

Из р-ров Mn^{2+} м. б. осажден в виде MnS действием $(NH_4)_2S$, осадок имеет сначала светло-розовый цвет, к-рый при нагр. переходит в зеленый.

Применение. М. один из основных металлов, используемых для раскисления, десульфурации и легирования сталей (более 90% производимого М. применяют в металлургии). Для удаления из стали O и S М. вводят в виде высокоуглеродистого ферромарганца (8–9 кг на 1 т стали), для легирования стали – в виде средне- и малоуглеродистого ферромарганца. М. – компоиент сплавов цветных металлов, сплавов с Al и Mg. М. придает стали, Al и Mg прочность, твердость, улучшает способность к закаливанию, устойчивость к коррозии. М. применяют также для получения сплавов на его основе и для создания защитных антикоррозионных покрытий на металлах.

В капиталистич. странах в произ-ве соед. М. ежегодно используется ок. 800 тыс. т марганцевых руд (о применении соед. М. см. соответствующие статьи), в произ-ве марганцевоцинковых ферритов, применяемых для изготовления трансформаторов и др. радиотехн. устройств, для получения окрашеиного стекла и цветных глазурей, для фосфатирования стальных изделий – ок. 10 тыс. т/год.

Произ-во марганцевого концентрата (тыс. т, в пересчете на металл) в Австралии 1750, Бразилии 2000, Габоне 2200, Гане 290, Индии 1400, ЮАР 3200 (1985), в СССР 9876 (1983).

М. необходим для жизнедеятельности организмов. Недостаток М. у растений вызывает хлороз (недостаток хлорофилла). Некрые почвы бедны М. и нуждаются в *марганцевых удобрениях*. Недостаток М. в организме человека (суточная доза составляет ок. 4 мг) также может вызывать заболевания. В то же время соед. М. токсичны, поражают центр. нервную систему, вдыхание пыли из соед. М. в течение 1–3 лет может привести к хронич. отравлениям, ПДК (в пересчете на М.) для М. как аэрозоля конденсации 0,03 мг/м³, как аэрозоля дезинтеграции 0,2 мг/м³, при одновременном воздействии М. и фтора 0,15 мг/м³.

М. открыл К. Шееле и выделил в чистом виде Ю. Ган в 1774.

Лит. Позин М. Е. Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1. Л., 1974. Электрохимия марганца. т. 1–8, Тб., 1957–1979. Kemmitt R. D. W., Peacock R. D., The chemistry of manganese, technetium and rhenium, Oxf., 1975 (Pergamon texts in inorganic chemistry v. 22).

Э. Г. Раков

МАРГАНЕЦОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕ́НИЯ, содержат связь Mn—C. Помимо орг. лигандов, связанных с Mn через атом углерода, в молекулы обычно входят CO, фосфины и др. лиганды. По типу орг. лиганда и характеру его связи с металлом М. с. делят на σ-соединения, карбеновые, π-аллильные, π-диенильные и π-ареновые комплексы.

Наиб. изучены трикарбонил(η-циклопентадиенил)марганец $[Mn(CO)_3(\eta\text{-}C_5H_5)]$ (ЦТМ, цимантреи) и его производные. ЦТМ – желтые кристаллы, т. пл. 77 °C, ПДК 0,1 мг/м³, $ЛД_{50}$ 58 мг/кг (белые крысы, перорально). Устойчив к действию воздуха (в темноте) и воды, раств. в орг. р-рителях. Получают его обычно взаимод. солей Mn(II) с CO и циклопентадиенидами Li, Na, K, Mg, Al или р-цией $BrMn(CO)_5$ с C_5H_5Na. Аналогично получают гомологи ЦТМ и его гетероциклич. аналоги. ЦТМ легко вступает в р-ции замещения по циклопентадиенильиому кольцу, при термолизе и фотолизе обменивает CO на *n*- и π-донорные лиганды. ЦТМ и его производные используют в качестве антидетонац. добавок к топливам, для нанесения металлич. покрытий, стабилизации полимеров и в качестве катализаторов. Дициклопеитадиенид марганца $[Mn(\eta\text{-}C_5H_5)_2]$ – коричневое в-во, иногда воспламеняющееся на воздухе, парамагнитен. Его р-ры в ТГФ и пиридине диссоциированы на Mn^{2+} и $C_5H_5^-$. В твердом состоянии полимер, фрагменты $Mn(\eta\text{-}C_5H_5)$ связаны мостиковыми группами C_5H_5. Получают его из C_5H_5Na и $MnHal_2$.

Циклодиенильные комплексы – твердые устойчивые на воздухе в-ва. Получают их гл. обр. взаимод. $Mn_2(CO)_{10}$ с циклич. полиенами (циклогексадиеном, циклогептатриеном и др.). Арентрикарбонильные катионы $[MnCO_3(\eta\text{-арен})]^+$ получают нагреванием ароматич. соед. с $[MnBr(CO)_5]$ в присут. $AlCl_3$ или их кипячением в трифторуксусной к-те с $[MnX(CO)_5]$, где X = Cl, Br. Выделяют эти соед. в виде солей с BF_4^-, PF_6^-, BPh_4^- и др. Это твердые устойчивые на воздухе в-ва светло-желтого цвета. Они присоединяют нуклеофилы

по ароматич. ядру с образованием циклогексадиенильных комплексов Применяют их в орг синтезе и в качестве катализаторов

Карбеновые комплексы получают действием литийорг. соед на $Mn_2(CO)_{10}$ с послед. алкилированием. Они сравнительно устойчивы на воздухе, реагируют с аммиаком и аминами, напр:

$$(CO)_9Mn_2{=}C(R)OR' \xrightarrow{NH_3} (CO)_9Mn_2{=}C(R)NH_2$$

Олефиновые комплексы для Mn малохарактерны. Известен, напр., комплекс $[Mn_2(CO)_8(CH_2{=}CHCH{=}CH_2)]$, в к-ром двойные связи координированы с разными атомами Mn. π-Аллильные комплексы - твердые устойчивые на воздухе в-ва. Их получают гл. обр. нагреванием σ-аллильных производных:

$$[Mn(CO)_5(CH_2CH{=}CHR)] \longrightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \diagdown \\ \diagdown \end{matrix} - Mn(CO)_4$$

Известно небольшое число М с., содержащих только σ-связанные орг. лиганды. Их строение более сложно, чем изображаемое ф-лой MnR_2. Они разлагаются при действии O_2 и H_2O, реагируют с основаниями L, давая $MnR_2 \cdot L$. Получают эти соед. р-циями магний- или литийорг. соед. с $MnCl_2$. Соединения с σ-связью типа $[Mn(R)(CO)_5]$, где R алкил, алкенил, арил, ацил и др., устойчивы на воздухе, причем тем больше, чем выше электроотрицательность R. Обычно это - твердые в-ва, раств. в орг. р-рителях, не раств в воде. Чаще всего их получают след путями:

$$[Mn(CO)_5]^- + RHal \rightarrow [Mn(R)(CO)_5] + Hal^-$$

$$[HMn(CO)_5] + \diagdown C{=}C \diagup \rightarrow \left[\diagdown CH - \underset{|}{CH} - Mn(CO)_5 \right]$$

Лит Методы элементоорганической химии Марганецорганические соединения, под ред А Н Несмеянова и К А Кочешкова, т 2, М, 1974, с 692 850, Treichel P M, в кн Comprehensive organometallic chemistry, ed by G Wilkinson, v 4, Oxf N Y, 1982, p 1 159 *В С Каганович*

МА́РГАНЦА КАРБОНА́Т $MnCO_3$, бледно-розовые кристаллы, в присут O_2 и H_2O приобретают коричневый оттенок вследствие окисления; кристаллич. решетка гексагональная (a = 0,4771 нм, c = 1,5664 нм, z = 6, пространств. группа $R3c$); плотн. 3,62 г/см³; C_p^0 94,8 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ − 881,7 кДж/моль; S^0_{298} 109,5 Дж/(моль·К); ниже 32,14 К (точка Нееля) антиферромагнетик, в интервале 32,14 64,5 К (точка Кюри) ферромагнетик. Выше 250 °С разлагается до CO_2, MnO и высших оксидов Mn. Р-римость осажденного М. к. 0,0065 г в 100 г H_2O при 20 °С, в насыщ. CO_2 водном р-ре − 0,015 г в 100 г H_2O при 15 °С. Образует геми-, моно- и дигидраты. При нагр. М. к. в присут. O_2 образуются Mn_3O_4 или MnO_2.

В природе М. к. встречается в виде минерала родохрозита (марганцевый шпат)

М. к. промежут продукт при получении MnO и солей Mn(II) из марганцевых руд. В лаборатории М. к. получают при действии р-ра $NaHCO_3$ на р-ры солей Mn(II).

М. к. используют в качестве пигмента (марганцевый белый), для получения сиккативов, ферромарганца, зеркального чугуна, как компонент термоиндикаторных покрытий *П М Чукуров*

МА́РГАНЦА КАРБОНИ́ЛЫ. Декакарбонилдимарганец $Mn_2(CO)_{10}$ золотисто-желтые кристаллы; т. пл. 154 155 °С; плотн 1,75 г/см³ Медленно разлагается на свету, разлагается на воздухе при 110 °С, сублимируется в вакууме при 50 °С. Раств в орг р-рителях, умеренно - в углеводородах, хорошо в ТГФ, не раств. в воде. ИК спектр имеет характеристич частоты CO 2045,8, 2014,7, 1983,8 см⁻¹ (гексан). По хим св-вам $Mn_2(CO)_{10}$ типичный представитель *карбонилов металлов*. Связь Mn — Mn легко разрывается под действием галогенов с образованием $Mn(CO)_5Hal$ (Hal = Cl, Br, I) и амальгамы Na с образованием $NaMn(CO)_5$, к-рый при обработке к-тами превращ в $HMn(CO)_5$ С ацил-, алкил- и арилгалогенидами $NaMn(CO)_5$ дает σ-производные $RMn(CO)_5$ (R = Ac, Alk, Ar), с галогенидами металлов - полиметаллич. соед. со связями Mn металл, напр $Mn(CO)_5Re(CO)_5$ (желтые кристаллы, т. пл 167 °С).

Получают $Mn_2(CO)_{10}$ взаимод. безводного $MnCl_2$ с CO при давлении более 10 МПа в присут. избытка металлоорг. соед. - $Al(C_4H_9)_3$ и др. Применяют для получения порошка Mn и нанесения марганцевых покрытий.

М. к. ядовиты.

См. также *Марганецорганические соединения*.

Лит Кальдераццо Ф, Эрколи Р, Натта Д, в кн Органические синтезы через карбонилы металлов, пер с англ, М, 1970, с 11 211, Treichel P M, в кн Comprehensive organometallic chemistry, ed by G Wilkinson, v 4, Oxf N Y, 1982, p 1 159 *Г К-И Магомедов*

МА́РГАНЦА НИТРА́Т $Mn(NO_3)_2$, бледно-розовые гигроскопичные кристаллы с кубич. решеткой; $\Delta H^0_{обр}$ −574,6 кДж/моль. Разлагается выше 180 °С до оксидов Mn Р-римость в воде (г в 100 г): 102,0 (0 °С), 157,1 (25 °С), 428,0 (50 °С) и 498,8 (75 °С). Раств. также в диоксане, ТГФ, ацетонитриле. Из водного р-ра в зависимости от концентрации кристаллизуются гекса-, тетра-, ди- или моногидраты.

Гексагидрат розовые гигроскопичные кристаллы. Существует в трех модификациях с т-рами перехода −37 и −5 °С. Т. пл. 25,3 °С; $\Delta H^0_{пл}$ 40,2 кДж/моль; для аморфного гексагидрата $\Delta H^0_{обр}$ −2331,5 кДж/моль. При нагр. до 110 °С гексагидрат обезвоживается до дигидрата, а выше 170 °С разлагается до MnO_2. Безводный М н. получают: взаимод. Mn или $MnCl_2$ с N_2O_4 или смесями N_2O_4 с этилацетатом; р-цией MnO_2 с расплавом NH_4NO_3; дегидратацией кристаллогидратов М. н. в вакууме (~ 10 Па) ниже 170 °С. Гидраты М. н. синтезируют взаимод. Mn, MnO_2 или $MnCO_3$ с разб. HNO_3.

Применяют М. н. для получения высокочистого MnO_2, оксидных катализаторов, как компонент микроудобрений, сиккатив. *П М Чукуров*

МА́РГАНЦА ОКСИ́ДЫ: MnO, Mn_2O_3, MnO_2, Mn_3O_4, Mn_2O_7, Mn_5O_8. Кроме Mn_2O_7, все оксиды - кристаллы, не раств. в воде. При нагр. высших оксидов отщепляется O_2 и образуются низшие оксиды.

$$MnO_2 \xrightarrow{\sim 600\,°C} Mn_2O_3 \xrightarrow{\sim 950\,°C} Mn_3O_4 \xrightarrow{\sim 1300\,°C} MnO$$

При выдерживании на воздухе или в атмосфере O_2 выше 300 °С MnO и Mn_2O_3 окисляются до MnO_2.

Безводные и гидратир. оксиды Mn входят в состав марганцевых и железо-марганцевых руд в виде минералов пиролюзита β-MnO_2, псиломелана $mMO \cdot nMnO_2 \cdot xH_2O$ [M = Ba, Ca, K, Mn(II)], манганита β-MnOOH ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), гроутита γ-MnOOH, браунита $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$ и др. с содержанием MnO_2 60 - 70%. Переработка марганцевых руд включает мокрое обогащение и послед. хим. выделение оксидов MnO_2 или Mn_2O_3 методами сульфитизации и сульфатизации, карбонизации, восстановит. обжига и др

Монооксид MnO (минерал манганозит). До −155,3 °С устойчива гексагон. модификация, выше кубическая (см табл.). Полупроводник. Антиферромагнетик с точкой Нееля 122 К; магн. восприимчивость $+4{,}85 \cdot 10^{-3}$ (293 К) Обладает слабоосновными св-вами; восстанавливается до Mn водородом и активными металлами при нагревании При взаимод. MnO с к-тами образуются соли Mn(II), с расплавом NaOH при 700 800 °С и избытке O_2 - Na_3MnO_4, при действии $(NH_4)_2S$ - сульфид MnS. Получают разложением $Mn(OH)_2$, $Mn(C_2O_4)$, $Mn(NO_3)_2$ или $MnCO_3$ в инертной атмосфере при 300 °С, контролируемым восстановлением MnO_2 или Mn_2O_3 водородом или CO при 700 - 900 °С. Компонент ферритов и др. керамич. материалов, шлака для десульфуризации металлов, микроудобрений, катализатор дегидрогенизации пиперидина, антиферромагн материал.

Сесквиоксид Mn_2O_3 существует в двух модификациях - ромбич. α (минерал курнакит) и кубич. β (минерал биксбиит), т-ра перехода α → β 670 °С; парамагнетик, магн.

СВОЙСТВА ОКСИДОВ МАРГАНЦА

Показатель	MnO	β-MnO_2	Mn_2O_3	α-Mn_3O_4	$Mn(OH)_2$	γ-MnO(OH)
Цвет	Серо-зеленый	Коричнево-черный	Коричнево-черный	Коричнево-черный	Бледно-розовый	Черный
Сингония	Кубич	Тетрагон	Кубич	Тетрагон	Гексагон	Ромбич
Параметры решетки						
a, нм	0,4448	0,438	0,941	0,575	0,334	0,453
						0,927 (*b*)
c нм		0,286		0,942	0,468	0,287
Число формульных единиц в ячейке	4	2	16	4		4
Пространств группа	$Fm\bar{3}m$	$P4/mnm$	$Ia3$	$I4_1/amd$	$C\bar{3}m$	$Pbnm$
Т пл., °С	1569*	585**	100**	1564***		
Плотн., г/см³	5,18	5,026	4,50	4,856	3,258	4,2
C_p^0 Дж/(моль К)	44,1	54,0	107,5	139,3	-	62,8
$\Delta H_{обр}^0$ кДж моль	− 385,1	− 521,5	− 957,7	− 1387,6	− 700****	
S_{298}^0, Дж/(моль К)	61,5	53,1	110,4	154,8		

* $\Delta H_{вз}^0$ 43,9 кДж/моль ** Т разл (с выделением O_2) *** $\Delta H_{вз}^0$ 127,6 кДж/моль ****$\Delta G_{обр}^0$ − 618,7 кДж/моль

восприимчивость $+1{,}41 \cdot 10^{-5}$ (293 К); восстанавливается H_2 при 300 °С до MnO, алюминием при нагр.– до Mn. Под действием разб. H_2SO_4 и HNO_3 переходит в MnO_2 и соль Mn(II). Получают Mn_2O_3 термич. разложением MnOOH.

Оксид марганца(II, III) Mn_3O_4 (минерал гаусманит); α-Mn_3O_4 при 1160 °С переходит в β-Mn_3O_4 с кубич. кристаллич решеткой; ΔH^0 перехода $\alpha \rightarrow \beta$ 20,9 кДж/моль; парамагнетик, магн. восприимчивость $+1{,}24 \cdot 10^{-3}$ (298 К). Проявляет хим. св-ва, присущие MnO и Mn_2O_3.

Диоксид MnO_2 – самое распространенное соед. Mn в природе, наиб. устойчива β-модификация (минерал пиролюзит) Известны ромбич. γ-MnO_2 (минерал рамсделит, или полианит), а также α, δ и ε, рассматриваемые как твердые р-ры разл форм MnO_2. Парамагнетик, магн. восприимчивость $+2{,}28\ 10^{-3}$ (293 К). Диоксид Mn – нестехиометрич. соед., в его решетке всегда наблюдается недостаток кислорода Амфотерен. Восстанавливается H_2 до MnO при 170 °С. При взаимод. с NH_3 образуются H_2O, N_2 и Mn_2O_3. Под действием O_2 в расплаве NaOH дает Na_2MnO_4, в среде конц к-т – соответствующие соли Mn(IV), H_2O и O_2 (или Cl_2 в случае соляной к-ты). Получают MnO_2 разложением $Mn(NO_3)_2$ или $Mn(OH)_2$ при 200 °С на воздухе, восстановлением $KMnO_4$ в нейтральной среде, электролизом солей Mn(II). Применяют для получения Mn и его соед., сиккативов, как деполяризатор в сухих элементах, компонент коричневого пигмента (умбры) для красок, для осветления стекла, как реагент для обнаружения Cl^-, окислитель в гидрометаллургии Zn, Cu, U, компонент катализатора в гопкалитовых патронах и др. Активный MnO_2, получаемый взаимод водных р-ров $MnSO_4$ и $KMnO_4$, – окислитель в орг. химии

Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 (гептаоксид димарганца, марганцевый ангидрид) – маслянистая зеленая жидкость; т. пл. 5,9 °С; плотн. 2,40 г/см³, $\Delta H_{обр}^0$ −726,3 кДж/моль. Выше 50 °С при медленном нагревании начинает разлагаться с выделением O_2 и образованием низших оксидов, а при более высоких т-рах или высоких скоростях нагревания взрывается; крайне чувствителен к мех. и тепловым воздействиям. Сильный окислитель; при контакте с Mn_2O_7 горючие в-ва воспламеняются. М.б. получен при взаимод. $KMnO_4$ с H_2SO_4 на холоду.

Оксид Mn_5O_8, или $Mn^{II}_2(Mn^{IV}O_4)_3$, – твердое в-во; не раств. в воде; м. б. получен окислением MnO или Mn_3O_4; легко разлагается на MnO_2 и O_2.

Из гидроксидов Mn стехиометрич соед. являются только $Mn(OH)_2$, MnO(OH) и $HMnO_4$, другие представляют собой гидратир. оксиды переменного состава, близкие по хим св-вам соответствующим оксидам. Кислотные св-ва гидроксидов увеличиваются с возрастанием степени окисления Mn: $Mn(OH)_2 < MnO(OH)$ (или $Mn_2O_3 \cdot xH_2O) < MnO_2 \times x H_2O < Mn_3O_4 \cdot xH_2O < H_2MnO_4 < HMnO_4$. Гидроксид Mn(II) практически не раств в воде (0,0002 г в 100 г при 18 °С); основание средней силы, раств в р-рах солей NH_4^+; на воздухе постепенно буреет в результате окисления до $MnO_2 \cdot xH_2O$.

Гидроксиоксид Mn(III) MnO(OH) известен в двух модификациях, при 250 °С в вакууме обезвоживается до γ-Mn_2O_3; в воде не раств. Прир. манганит не разлагается HNO_3 и разб. H_2SO_4, но медленно реагирует с H_2SO_3, искусственно полученный легко разлагается минер. к-тами; окисляется O_2 до β-MnO_2. См. также *Манганаты*.

М.о. токсичны; ПДК см. в ст. *Марганец*.

Лит Позин М. Е., Технология минеральных солей, 4 изд., ч. 1, 2, Л., 1974 *П. М. Чижиков*

МАРГАНЦА СУЛЬФАТ $MnSO_4$, имеет т. пл. 700 °С, C_p^0 100,24 Дж/(моль·К); $\Delta G_{обр}^0$ − 958,11 кДж/моль; ниже 11 К (точка Нееля) антиферромагнетик, выше 11 К парамагнетик, магн. восприимчивость $+1{,}366 \cdot 10^{-6}$ (293 К), см также табл. Ок. 850 °С разлагается на Mn_3O_4, SO_3 и SO_2.

СВОЙСТВА $MnSO_4$ И ЕГО ГИДРАТОВ

Показатель	$MnSO_4$	$MnSO_4 H_2O$	$MnSO_4 4H_2O$	$MnSO_4 5H_2O$
Цвет	Бесцв	Светло-розовый	Светло-розовый	Розовый
Сингония	Ромбич	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Параметры элементарной ячейки				
a, нм	0,5267	0,7758	0,594	0,637
b, нм	0,8046	0,7612	1,376	1,077
c, нм	0,6848	0,7126	0,801	0,613
угол, град	-	115,70 (β)	90,80 (β)	98,8 (α) 109,9 (β) 77,8 (γ)
Пространств группа	*Cmcm*	*A2/a*	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
Число формульных единиц в ячейке	4	4	4	2
Показатели преломления*				
N_g		1,632	1,521	1,517
N_m		1,595	1,519	1,510
N_p		1,562	1,511	1,498
Плотн., г/см³	3,25	2,95	2,107	2,103
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	− 1066,7	− 1387,4		− 2555,5
S_{298}^0, Дж/(моль К)	112,6	155,65		370,6

* Показатели преломления – бóльший N_g, средний N_m и меньший N_p.

Р-римость в воде (г в 100 г): 52,9 (0 °С), 64,8 (25 °С), 35,5 (100 °С), 20,5 (120 °С), 3,9 (160 °С). Известны гидраты М.с. с 1, 2, 4, 5 и 7 молекулами воды. Моногидрат $MnSO_4 \cdot H_2O$ образуется при нагр. др. гидратов М.с до ~ 200 °С, выпадает из водных р-ров при 150–160 °С. Дигидрат $MnSO_4 \times \times 2H_2O$ (плотн. 2,526 г/см³) и тетрагидрат $MnSO_4 \times \times 4H_2O$ метастабильны. Дигидрат выпадает из водных р-ров при 25–40 °С, тетрагидрат – при 26–27 °С. Пентагидрат $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ имеет т. пл. 55 °С (инконгруэнтно). Гептагидрат $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ – розовые кристаллы; т. пл 8,6 °С (инконгруэнтно); плотн. 2,09 г/см³; $\Delta H_{обр}^0$ −3136,3 кДж/моль; устойчив ниже 8,6 °С; М с образует аммиакат с шестью, а моногидрат с пятью молекулами NH_3. Известны двойные сульфаты $M^I_2SO_4 \cdot MnSO_4$, а также их ди-, тетра- и гексагидраты. М.с. встречается в природе в виде минералов

смикита $MnSO_4\ H_2O$, маллардита $MnSO_4\ 7H_2O$, джокоита $MnSO_4\ 5H_2O$, илезита $MnSO_4\ 4H_2O$

Получают М с обработкой пиролюзита MnO_2 горячей конц H_2SO_4, растворением Mn и MnO в H_2SO_4, прокаливанием пиролюзита с безводным $FeSO_4$, безводный М с – нагреванием его гидратов до 280 °С

М с – промежут продукт при переработке марганцевых руд и шламов Его применяют для синтеза др соед Mn, как компонент электролита при получении MnO_2 и Mn, компонент красителей в текстильной пром-сти, катализатор в орг синтезе, микроудобрение

Известен сульфат марганца(III) $Mn_2(SO_4)_3$ – зеленое аморфное или кристаллич в-во, малоустойчив, разлагается при 160 °С, гидролизуется водой, раств в H_2SO_4, сильный окислитель, получают растворением Mn_2O_3 в холодной H_2SO_4 с послед небольшим нагреванием Известны также $Mn_2(SO_4)_3\ H_2SO_4\ 4H_2O$, двойные соли $M^1Mn(SO_4)_2$, $M^1Mn(SO_4)_2\ 12H_2O$, где M^1 Rb, Cs и нек-рые др металлы

М с токсичны, для аэрозолей ПДК 0,3 мг/м^3 (в пересчете на MnO_2)

Лит Позин М Е Технология минеральных солей 4 изд ч 1 М 1974 с 775 77 *И Н Один*

МА́РГАНЦЕВЫЕ УДОБРЕ́НИЯ, один из видов микроудобрений, содержащий в качестве микроэлемента Mn Последний – постоянная составная часть растит организмов (десятитысячные тысячные доли процента), регулирует активность ряда ферментов, влияет на их минер питание, участвует в процессах дыхания и фотосинтеза, в биосинтезе нуклеиновых к-т и др Недостаток этого микроэлемента у растений вызывает хлороз (яблоня, цитрусовые), пятнистость (злаки), ожоги (картофель, ячмень) и т п

Наиб распространены сульфат марганца $MnSO_4\ 5H_2O$ (22,5% Mn), простой (1,0 1,5% Mn, 19,0 ± 1,0% P_2O_5) и двойной (2,5 ± 0,5 Mn, 42–44% P_2O_5) марганцевые суперфосфаты и аммофос (2,5–3,0% Mn, 49–50% P_2O_5, 9–10% N), получаемые смешением $MnSO_4\ nH_2O$ или марганцевых шламов (отходов металлургич обогатит фабрик, 9 15% Mn) с соответствующим макроудобрением и послед гранулированием

М у используют на выщелоченных и оподзоленных черноземах, сероземах, торфяных и дерново-карбонатных почвах при возделывании зерновых колосовых, кукурузы, сахарной свеклы, хлопчатника, льна, бобовых трав, овощных, плодовых и ягодных культур Водный р р $MnSO_4$ (0,05–0,5%) используют для некорневой подкормки (200–400 л/га) и обработки семян (3–8 л/ц), марганцевые суперфосфаты и аммофос – для внесения в почву (2,5–5,0 кг Mn и 50–120 кг P_2O_5 на 1 га)

Применение М у обеспечивает увеличение урожайности пшеницы, корней сахарной свеклы, а также способствует повышению содержания белка (напр, в зерне) и сахара (в корнеплодах свеклы)

Лит Справочная книга по химизации сельского хозяйства под ред В М Борисова 2 изд М 1980 с 156 57 Артюшин А М Держа вин Л М Краткий справочник по удобрениям 2 изд М 1984 с 50 51 *Б Ф Федюшкин*

МАРКО́ВНИКОВА ПРА́ВИЛО: при присоединении протонных к-т или воды к несимметричным алкенам или алкинам атом водорода присоединяется к наиб гидрогенизир атому углерода, напр

$$CH_2{=}CCH_2CH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3\underset{CH_3}{C}ClCH_2CH_3$$

В случае алкенов с неконцевой двойной связью ориентация присоединения менее выражена (см *Зайцева – Вагнера правило*)

М п, первоначально сформулированное для предсказания региоселективности присоединения протонных к-т и воды, было затем распространено и на р-ции присоединения любых полярных молекул При гетеролитич присоединении таких молекул более электроотрицат атом или часть молекулы реагента присоединяется к атому углерода с наименьшим числом атомов водорода, напр

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{I-Cl} CH_3\overset{+}{C}H-CH_2I \xrightarrow{Cl^-} CH_3CHClCH_2I$$

Электронная интерпретация М п предполагает, что более электроположит часть полярной молекулы присоединяется к кратной связи таким образом, чтобы образовался более устойчивый карбениевый ион (независимо от того, образуется или нет в действительности такой ион как промежут продукт р-ции присоединения) Анализ распределения электронной плотности в молекуле алкена (рассмотрение индуктивного и мезомерного эффекта) не всегда позволяет однозначно предсказать ориентацию присоединения Привлекаемые иногда для этого представления о сверхсопряжении также не дают приемлемого объяснения

Ориентация по М п обусловлена меньшей энергией активации процесса по сравнению с присоединением против М п В газовой фазе для нек-рых р-ций такое различие достигает 25–30 кДж/моль Оценку этой величины можно провести путем анализа модели переходного состояния (см *Активированного комплекса теория*)

При наличии заместителей, проявляющих значит электроноакцепторный эффект, напр при присоединении галогеноводородов или воды к соед типа $CH_2{=}CHX$ (X – CN, COOH, CF_3), р-ция идет против М п Присоединение против М п наблюдается также при свободнорадикальном присоединении

Правило сформулировано В В Марковниковым в 1869

Лит Марковников В В, «Ж Рус физ хим об-ва», 1876, т 8, в 1, с 16 29, Ингольд К К, Теоретические основы органической химии, пер с англ 2 изд М 1973 Беккер Г, Введение в электронную теорию органических реакций, пер с нем, М, 1977, с 449 53 *В Н Дрозд*

МАСКИ́РОВАНИЕ в аналитической химии, устранение или снижение мешающего влияния нек-рых компонентов смеси на разделение, обнаружение или определение в-в При этом мешающие (маскируемые) соед не отделяют от исследуемой смеси, что позволяет ускорить и упростить аиализ

В-ва, вводимые в аиализируемую смесь с целью М, наз маскирующими агентами или маскирователями Они могут связывать мешающий ион в прочные комплексные соед, осаждать его или изменять степень его окисления Один и тот же маскиратель может действовать одновременно по разным механизмам (т наз многократное М), напр ионы CN^- восстанавливают Cu^{2+} до Cu^+ и связывают последний в комплекс $Cu(CN)_4^{3-}$ Иногда маскирователем служит один из участников аналит р-ции (автомаскирование), напр осадок HgI_2 не выпадает в присут избытка реагента KI вследствие образования HgI_4^{2-} В ряде случаев используют сразу неск маскирователей, напр KI и NH_3 при комплексонометрич титровании Cu^{2+} в присут Hg^{2+}

Наиб значение имеют маскировати, образующие комплексы аминополикарбоновые к-ты (комплексоны), окси кислоты, чаще всего винная, лимонная, малоновая, салициловая и щавелевая, полифосфаты, напр пиро- и триполифосфаты Na, полиамины, особенно три- и тетраэтилентриамии Часто применяют галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионы, NH_3, глицерин, тиомочевину К маскирователям относят также ПАВ, избирательно подавляющие полярографич волны мешающих в-в, и нек-рые др соед, повышающие избирательность разл методов анализа

Все описанные выше случаи относятся к т наз термодииамич, или равновесному, М Значительно реже встречается кинетич, или неравновесное, М, примерами к-рого могут служить подавление индуцир р-ций (в частности, взаимодействия Cl с $KMnO_4$ при перманганатометрич титровании Fe^{2+} благодаря присутствию ионов PO_4^{3-} или SO_4^{2-}, использование большой разницы скоростей образования комплексов с одним и тем же лигандом [напр, $Cr(H_2O)_6^{3+}$ реагирует с комплексонами медленно, что делает возможным комплексонометрич титрование Fe^{3+} в присут

Cr^{3+}]; использование разницы скоростей экстракции хелатов (напр, дитизонатов Hg, Au и Cu при их разделении).

Для оценки эффективности М используют метод условных констант. В этом случае р-ция с участием маскирователя рассматривается как конкурирующая по отношению к мешающей р-ции. Напр., для мешающей р-ции $M + L \rightleftarrows ML$ в присут. маскирователя условная константа равновесия $K' = K^T_{ML}/\alpha_M\alpha_L$, где K^T_{ML} – термодинамич. константа равновесия (в отсутствие маскирователя); $\alpha_M = [M]/C_M$, $\alpha_L = [L]/C_L$, [M] и [L] – равновесные, а C_M и C_L – общие концентрации в-в М и L соответственно. Величины α_M и α_L наз. коэффициентами М., а $\lg\alpha_M$ и $\lg\alpha_L$ – индексами М. Зная α или K', можно рассчитать необходимую концентрацию маскирователя, а также концентрации участников р-ции в заданных условиях, определить р-римость осадков в присут. маскирователя и т. д. При этом обычно строят графики зависимости $\lg\alpha_L$ от lg[L]. Значения α и K' для большого числа р-ций имеются в справочной литературе.

Варьируя маскираторы и условия М., можно добиться существ повышения селективности анализа. Кроме того, М. используют для установления стехиометрич. состава комплексов и для создания «идеального» холостого р-ра.

Наряду с М в хим. анализе используют **демаскирование** – разрушение соед. определяемого иона с маскирователем тем или иным способом, напр. связыванием иона в более прочные комплексы, изменением его степени окисления, протонированием маскирователя, его необратимым разрушением, удалением летучего маскирователя при нагревании

Лит Судаков Ф П, «Успехи химии», 1968, т 37, в 2, с 296–323, Юрист И М, «Ж аналит химии», 1971, т 26, № 5, с 975–91, Пятницкий И В, Сухан В В, Маскирование и демаскирование в аналитической химии М, 1990, Perrin D D, Masking and demasking of chemical reactions, N Y, 19?0 его же, «CRC Cnt. Rew Anal. Chem», 1975, v 5, № 1, p 85–118

Е Н Дорохова

МАСЛОНАПО́ЛНЕННЫЕ КАУЧУКИ́, см. *Наполненные каучуки*

МАСЛОСТО́ЙКОСТЬ полимеров, см. *Бензо- и маслостойкость* полимеров.

МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА́ (бутановая к-та, этилуксусная к-та) $CH_3CH_2CH_2COOH$. В статье рассмотрена также изомасляная к-та (2-метилпропановая к-та, диметилуксусная к-та) $(CH_3)_2CHCOOH$ (И. к.). Мол. м. 88,11; бесцв. жидкости, М к. – с запахом прогорклого масла.

Для М к т. пл. −5,26 °С, т. кип. 163,5 °С, 90–92 °С/47 мм рт ст. d_4^{20} 0,9577; n_D^{20} 1,3977; η 1,538 мПа·с (20 °С); γ 26,7 10^{-3} Н/м (20 °С); $\Delta H^0_{об р}$ −534,1 кДж/моль; pK_a 4,81 (25 °С), раств. в воде, смешивается с орг. р-рителями. Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 99,4 °С, 18,4% по массе М к) Содержится в небольших кол-вах в коровьем масле (3–4%) и нефти. В пром-сти получают каталитич. окислением масляного альдегида или бутанола, а также сбраживанием с -х. отходов, содержащих крахмал (маслянокислое брожение). Соли и эфиры наз. бутиратами (см. табл.).

Для И. к. т. пл −46,1 °С, т. кип. 154,4 °С, d_4^{20} 0,9504; n_D^{20} 1,3930; η 1,440 мПа·с (15 °С), 1,126 мПа·с (30 °С); γ 25,13·10^{-3} Н/м (20 °С); pK_a 4,84 (25 °С); р-римость в воде 20% (20 °С), смешивается с орг. р-рителями. Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 99,3 °С, ~20% по массе И. к.). Содержится в корнях арники и нефти. В пром-сти получают окислением изомасляного альдегида или изобутилового спирта. Соли и эфиры наз. изобутиратами (см. табл.).

Идентифицируют к-ты по их производным по карбоксильной группе, напр, М. к. – по дибутирилгидразину $(C_3H_7CONH)_2$, т. пл. 167–168 °С; 4-иодфенацилбутирату 4-$IC_6H_4COCH_2OCOC_3H_7$, т пл. 81,4–81,5 °С.

М. к. и И. к. применяют в качестве экстрагента щел.-зем. элементов (Ca, Sr, Mg, Ba) при очистке от них РЗЭ, для обеззоливания (удаление солей Ca), напр. при декальцинировании кож; в синтезе душистых в-в для парфюмерии (напр., геранилбутирата, цитронеллилбутирата), ароматизирующих в-в в пищ. пром-сти (метилбутират имеет запах яблок,

БУТИРАТЫ И ИЗОБУТИРАТЫ RCOOR′

R	R′	Мол м	Т кип, °С	d_4^{20}	n_D^{20}
		Бутираты			
C_3H_7	CH_3	102,13	102–102,5	0,8981	1,3873
C_3H_7	C_2H_5	116,16	121,5	0,8794	1,3922
C_3H_7	C_3H_7	130,18	142,7 (764 мм рт ст)	0,8722	1,3995
C_3H_7	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2$	158,23	184,8	0,8642	1,4110
C_3H_7	$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2{=}C(CH_3){=}CHCH_2$	224,33	142 143 (13 мм рт ст)	0,9014 (15 °С)	1,4593
C_3H_7	$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2{-}CH(CH_3)CH_2CH_2$	226,35	134–135 (12 мм рт ст)	0,8874 (15 °С)	1,4449
		Изобутираты			
$(CH_3)_2CH$	CH_3	102,13	92,5	0,8890	1,3838
$(CH_3)_2CH$	C_2H_5	116,16	110 (762 мм рт ст)	0,8685	1,3869

изоамилбутират – запах груш), пластификаторов для лаков на основе эфиров целлюлозы (напр, глицерилтрибутират), эмульгаторов (напр., 2-гидроксиэтилбутират), ацетобутирата целлюлозы, служащего основой для атмосфероустойчивых покрытий, бутирилхолингалогенидов (субстраты для выявления холинэстеразы).

Для М. к. ПДК 10 мг/м³. Мировое произ-во М. к. 50–100 тыс. т/год, И. к. 10 тыс. т/год (1980).

Лит Kirk – Othmer encyclopedia, 3 ed, v 4, N Y, 1978, p 814 59.

Р Я Попова

МА́СЛЯНЫЕ КРА́СКИ, суспензии пигментов или их смесей с наполнителями в олифах. Содержат также сиккативы (напр., нафтенаты Mn, Pb или Co) и в нек-рых случаях ПАВ (напр., лецитин, мыла Zn, Cu, Ba), облегчающие диспергирование пигментов. При наличии в составе М. к. помимо олиф др. пленкообразователей (нек-рых прир. смол, напр. канифоли, копалов, янтаря, а также эфиров целлюлозы или др.) их наз. эмалевыми красками (масляными эмалями). В качестве пигментов используют TiO_2, цинковые и свинцовые белила, кроны, охру, железный сурик, сажу и др., в качестве наполнителей – тальк, каолин, барит и др.

М. к. выпускают густотертыми (пастообразными), содержащими 11–33% по массе олифы, и готовыми к употреблению (жидкие; содержание олифы 23–38% по массе). Первые готовят смешением пленкообразователя с пигментом в смесителе и послед. диспергированием («перетиром») полученной пигментной суспензии в краскотерке, вторые – разбавлением густотертой краски олифой до рабочей вязкости или перемешиванием всех компонентов в шаровой мельнице. Наносят М. к. распылением, кистью, валиком и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*). Отверждаются при комнатной т-ре в течение не менее 24 ч. Покрытия обладают удовлетворит. атмосферостойкостью (3–5 лет), невысокими декоративными св-вами, медленно набухают в воде, их термостойкость и устойчивость к воздействию к-т и особенно щелочей невелики. Полиненасыщенность, характерная для олиф, обусловливает склонность покрытий к старению (уменьшаются эластичность и адгезия, изменяется цвет), усиливающемуся в присут. сиккативов. Применяют М. к. в быту и стр-ве для окраски стен, крыш, деревянных и металлич. конструкций; художеств. М. к. (суспензии пигментов в отбеленном рафинированном льняном масле) используют в живописи. М. к. вытесняются алкидными эмалями (см. *Алкидные смолы*).

Лит Дринберг А Я, Технология пленкообразующих веществ, М, 1948, Пэйн Г Ф, Технология органических покрытий, пер с англ, т 1–2, Л, 1959–63, Сорокин М Ф, Шодэ Л Г, Кочнова З А, Химия и технология пленкообразующих веществ, М, 1981

Б Р Лившиц

МА́СЛЯНЫЕ ЛА́КИ (масляно-смоляные лаки), р-ры высыхающих или (и) полувысыхающих растит. масел либо продуктов их переработки (напр, олифы) и др. пленкообразователей в летучих р-рителях. Делят на жирные (65–80% масла), средней жирности (55–60% масла) и тощие (30–50% масла).

Дополнит. пленкообразователи (эфиры канифоли или ее аддукты с малеиновым ангидридом, нефтяные битумы, копалы, янтарь, фенольные смолы и фенольно-канифольные аддукты) улучшают эксплуатац. св-ва М. л., напр. производные канифоли повышают твердость, блеск и атмосферостойкость покрытий, битумы - водо- и кислотостойкость, электроизоляц. и мех. св-ва (см. также *Битумные лаки*). Р-рителями служат чаще всего уайт-спирит, сольвент-нафта, скипидар, ксилол. Для ускорения отверждения в М. л. вводят сиккативы, напр. нафтенаты, резинаты (соли к-т канифоли), линолеаты Co, Mn, Pb.

Получают преим. смешением масла с др. пленкообразователями при 270–360 °С до образования однородной массы с заданной вязкостью с послед. ее растворением. Наносят распылением, валиком, кистью и др. методами (см. *Лакокрасочные покрытия*). Отверждаются при комнатной т-ре (не менее 12 ч), а также конвекционной или терморадиационной сушкой при ~200 °С (неск. мин). Тощие М. л. образуют твердые блестящие покрытия, к-рые поддаются шлифовке, но имеют низкие защитные св-ва; их применяют для внутр. отделки помещений. Жирные М. л. дают эластичные покрытия, обладающие высокой атмосферостойкостью, хорошими мех., защитными и электроизоляц. св-вами, но низкой стойкостью к истиранию; используют их для защиты металлов, древесных пластиков, пропитки обмоток электрооборудования, приготовления грунтовок, шпатлевок, эмалевых красок (масляных эмалей), применяемых, напр., для антикоррозионной защиты металлов. М. л. все более вытесняются алкидными (см. *Алкидные смолы*) и *полиэфирными лаками*.

Лит. см. при ст. *Масляные краски.*

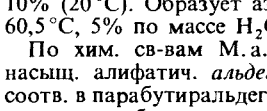
Б. Р. Лившиц

МА́СЛЯНЫЙ АЛЬДЕГИ́Д (бутаналь, бутиральдегид) $CH_3CH_2CH_2CHO$. В статье рассмотрен также изомасляный альдегид (2-метилпропаналь, изобутиральдегид) $(CH_3)_2CHCHO$ (И. а.). Мол. м. 72,11; бесцв. прозрачные жидкости с резким запахом альдегидов.

Для М. а. т. пл. −99 °С, т. кип. 75,7 °С; d_4^{20} 0,8170; n_D^{20} 1,3843; η 0,433 мПа·с (20 °С); γ 29,9·10^{-3} Н/м (24 °С); C_p^g 2,28 Дж/(г·К) (13 °С); $\Delta H^0_{пл}$ 154,6 кДж/кг, $\Delta H^0_{обр\,30}$ −247,55 кДж/моль; S^0_{298} 247,8 Дж/(моль·К); μ 8,57·10^{-30} Кл·м (бензол); смешивается со мн. орг. р-рителями во всех соотношениях; р-римость М. а. в воде (%): 8,7 (0 °С), 7,1 (20 °С), 5,4 (40 °С). Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 68 °С, 12% по массе H_2O), этанолом (т. кип. 70,7 °С, 60,6% по массе этанола), метанолом (т. кип. 62,6 °С, 51% по массе метанола).

Для И. а. - т. пл. −65,9 °С, т. кип. 64,2–64,6 °С; d_4^{20} 0,7938; n_D^{20} 1,3730; смешивается с орг. р-рителями; р-римость в воде 10% (20 °С). Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 60,5 °С, 5% по массе H_2O).

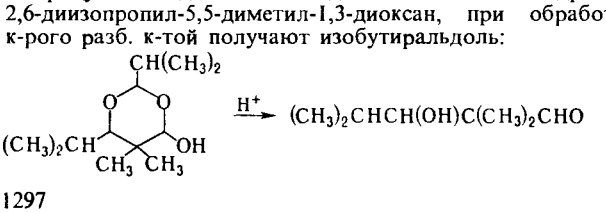
По хим. св-вам М. а. и И. а. типичные представители насыщ. алифатич. *альдегидов*. На воздухе тримеризуются соотв. в парабутиральдегид (2,4,6-трипропил-1,3,5-триоксан) и параизобутиральдегид (2,4,6-триизопропил-1,3,5-триоксан):



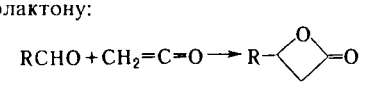
где R=C_3H_7,$(CH_3)_2CH$

М. а. в присут. оснований вступает в альдольную конденсацию с образованием бутиральдоля (2-этил-3-гидроксигексаналя): $2CH_3CH_2CH_2CHO \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH(C_2H_5)CHO$, к-рый восстанавливается над никелем Ренея в щелочной среде в 2-этилгексанол.

Продукт альдольной конденсации И. а. - 4-гидрокси-2,6-диизопропил-5,5-диметил-1,3-диоксан, при обработке к-рого разб. к-той получают изобутиральдоль:



Каталитич. гидрирование М. а. и И. а. приводит соотв. к бутанолу и изобутанолу, р-ция с кетеном к β-капролактону и β-изокапролактону:



где R=C_3H_7,$(CH_3)_2CH$

Под действием алифатич. спиртов в присут. минер. к-т или $CaCl_2$ превращаются в соответствующие ацетали, используемые для характеристики исходных альдегидов.

При взаимод. М. а. с уксусным ангидридом в присут. к-т получается смесь 1,1-диацетоксибутана и 1-бутенилацетата:

$$2CH_3CH_2CH_2CHO + 2(CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH(OCOCH_3)_2 + CH_3CH_2CH{=}CHOCOCH_3 + CH_3COOH$$

При р-ции М. а. со спиртовым или водным р-ром NH_3 образуется 2-пропил-3,5-диэтилпиридин, с бензолом в присут. $AlCl_3$ - 1,1-дифенилбутан, со стиролом в CH_3COOH в присут. H_2SO_4 смесь (1:3) 1-фенил-1,3-гексадиена $C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHC_2H_5$ и моноацетата 1-фенил-1,3-гександиола $C_6H_5CH(OCOCH_3)CH_2CH(OH)C_3H_7$. М. а. выделен из эфирных масел лаванды, эвкалипта, из листьев чая, акации, шелковицы, из табачного дыма.

В пром-сти М. а. и И. а. (в соотношении 3:1) получают оксосинтезом из пропилена при 80–120 °С и давлении 0,7–3,0 МПа (кат. - $[Co_2(CO)_8]$, комплекс Rh):

$$2CH_3CH{=}CH_2 + 2CO + 3H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + (CH_3)_2CHCHO$$

М. а. синтезируют также восстановлением кротонового альдегида, пиролизом смешанных солей масляной и муравьиной к-т, взаимод. солей Na или Ca аци-формы 1-нитробутана с холодной минер. к-той (Нефа р-ция).

Идентифицируют альдегиды по их производным по карбонильной группе, напр. М. а. - по 2,4-динитрофенилгидразону (т. пл. 120–122 °С), 4-фенилсемикарбазону (т. пл. 134–136 °С); И. а. по семикарбазону (т. пл. 125 °С). Качественно М. а. определяют по появлению коричневой окраски при р-ции с карбазолом в разб. H_2SO_4.

М. а. применяют в произ-ве бутанола, масляной к-ты и ее ангидрида, 2-этилгексанола, 2-этилгексан-1,3-диола (репеллент и р-ритель), поливинилбутираля, модифицированных феноло-, мочевино- и анилино-формальд. смол. И. а. используют для произ-ва витамина B_5 (пантотеновой к-ты), аминокислот, напр. валина и лейцина, изобутанола и др. Нек-рые продукты, полученные из И. а., применяют как репелленты (напр., 2,2,4-триметилпентан-1,3-диол против москитов и блох), ингибиторы плесени и инсектициды.

Для М. а. т. воспл. от −10 до −12 °С, т. всп. −9,4 °С, КПВ 2,42–10,5% (для И. а. - 2,2–2,9%). М. а. и И. а. токсичны при вдыхании паров, контакте с кожей и попадании брызг в глаза. $ЛД_{50}$ соотв. 2490 и 2810 мг/кг (крысы, перорально).

Лит.: Kirk Othmer encyclopedia, 3 ed., v. 4, N. Y., 1978, p. 376–86.

Р. Я. Попова.

МА́ССОВОЕ ЧИСЛО́, см. *Атом.*

МАССООБМЕ́Н, необратимый перенос массы компонента смеси в пределах одной или неск. фаз. Осуществляется в результате хаотич. движения молекул (мол. диффузия), макроскопич. движения всей среды (конвективный перенос), а в турбулентных потоках - также в результате хаотич. движения вихрей разл. размера. М. включает массоотдачу (перенос в-ва от границы раздела в глубь фазы) и массопередачу (перенос в-ва из одной фазы в другую через пов-сть раздела фаз). Различают эквимолярный М. (напр., ректификация), при к-ром через пов-сть раздела фаз в противоположных направлениях переносится одинаковое кол-во компонентов, и неэквимолярный (напр., абсорбция).

М лежит в основе разнообразных процессов разделения и очистки в-в, объединяемых в класс массообменных процессов (см схему) Мн тепловые процессы, такие, как прокаливание, конденсация, выпаривание, испарение, а также гидромех флотация, промывание газов, перемешивание – сопровождаются М При проведении хим процессов М определяет скорость подвода в-в в зону р-ции и удаления продуктов р-ции

В большинстве случаев в М участвуют две или более фаз, в к-рых концентрации целевого компонента при равновесии различаются При взаимод двух фаз в соответствии со вторым началом термодинамики их состояние изменяется в направлении достижения равновесия, к-рое характеризуется равенством т-р и давлений фаз, а также равенством хим потенциалов каждого компонента в сосуществующих фазах Движущая сила переноса к-л компонента из одной фазы в другую – разность *химических потенциалов* этого компонента во взаимодействующих фазах Переход компонента происходит в направлении убывания его хим потенциала М осуществляется также под действием градиентов электрич потенциалов (при электрофорезе, в электрохим процессах) т-ры (напр , в термодиффузионной колонне для разделения изотопов) и др Однако на практике движущую силу М обычно выражают через градиент концентраций, что значительно упрощает связь между скоростью процесса и составом технол потоков В ряде случаев использование концентрац движущей силы можно обосновать теоретически

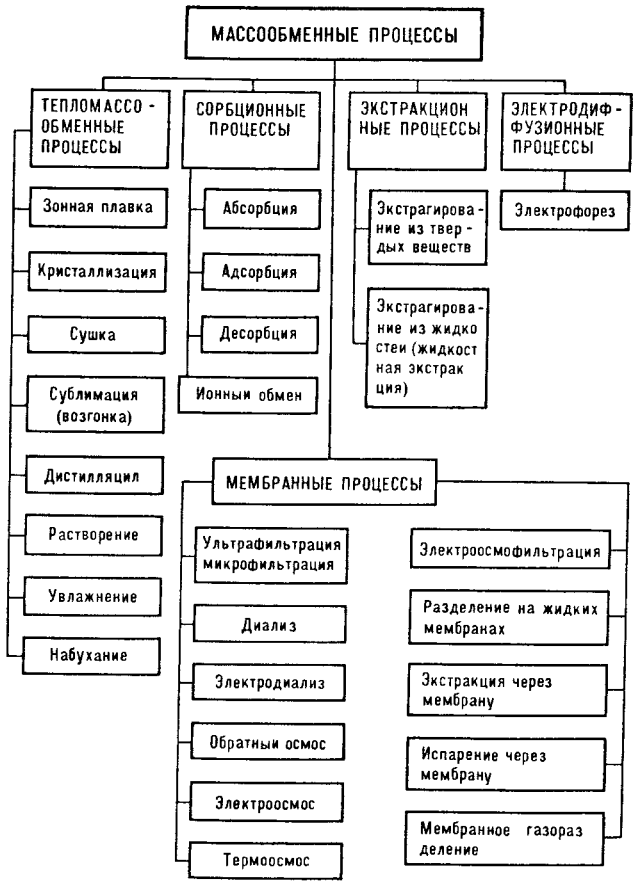
Учет условий существования данного кол-ва фаз и законов распределения компонентов в них, определяемых *фазовым правилом* и законами равновесия (см *Химическое равновесие*) необходимо для понимания и анализа любого процесса М Термодинамич теория фазовых равновесий разработана достаточно хорошо, хотя для практич расчетов, когда это возможно, в ряде случаев надежнее использовать эксперим данные, приводимые в справочной литературе

Условия контактирования фаз в процессах М исключительно разнообразны Так, при *дистилляции* в непосредств контакте находятся насыщ пар и кипящая жидкость, что способствует переносу менее летучих компонентов из пара в жидкость и более летучих – из жидкости в пар В процессах *абсорбции* газовая или жидкая смесь разделяется в результате предпочтительной сорбции одного из компонентов на пов-сти твердого адсорбента *Кристаллизацию* используют для выделения кристаллизующейся твердой фазы из р-ра путем создания условий пересыщения по нужному компоненту *Мембранные процессы разделения* основаны на способности нек-рых тонких пленок или пористых перегородок пропускать одни соед и задерживать другие Операции *сушки* зависят от переноса как жидкости, так и пара внутри твердого тела и затем пара в осушающий газ Все эти процессы а также *ионный обмен* *сублимация* и др объединяются общими кинетич закономерностями, определяющими скорость межфазного переноса массы Последняя зависит от скорости мол диффузии в неподвижной среде (см *Диффузия*) и скорости конвективной диффузии – в движущейся среде а также от специфич условий на границе раздела фаз

Конвективная диффузия. Перенос в-ва в движущейся среде обусловлен двумя разл механизмами Наличие разности концентраций в жидкости (газе) вызывает мол диффузию, кроме того, частицы в-ва, растворенного в жидкости, увлекаются последней при ее движении и переносятся вместе с ней Совокупность обоих процессов наз конвективной диффузией Для мат описания конвективной диффузии в ламинарном потоке несжимаемой жидкости используют ур-ние

$$\frac{\partial C_A}{\partial \tau} + (\boldsymbol{u}\ \nabla) C_A = -\mathrm{div}\, \boldsymbol{j}_A, \qquad (1)$$

где C_A – концентрация диффундирующего компонента A, в моль/м^3, τ – время, в с, $\boldsymbol{u}$ – вектор скорости макроскопич течения, в м/с, ∇ – набла (оператор Гамильтона), $\mathrm{div}\, \boldsymbol{j}_A$ – дивергенция, $\boldsymbol{j}_A$ – вектор плотности диффузионного потока



(кол-во в-ва, переносимого путем диффузии в единицу времени через единицу площади пов-сти), в моль/(м^2 с) Величину $\boldsymbol{j}_A$ находят из ур-ния

$$\boldsymbol{j}_A = -D_{AB} \mathrm{grad}\, C_A, \qquad (2)$$

где D_{AB} – коэф мол диффузии компонента A, в м^2/с, grad C_A – градиент поля концентрации В случае турбулентного потока в ур-нии (1) C_A и $\boldsymbol{u}$ заменяют на усредненные по времени величины $\overline{C}_A$ и $\overline{\boldsymbol{u}}$, а правую часть ур-ния дополняют выражением для дивергенции плотности турбулентного потока распределяемого компонента A (см *Турбулентная диффузия*) Поскольку можно принять, что турбулентная и мол диффузия независимы, то в этом случае

$$\boldsymbol{j}_A = -(E_M + D_{AB}) \mathrm{grad}\, \overline{C}_A, \qquad (3)$$

где E_M – коэф турбулентной диффузии, в м^2/с Решение ур-ния конвективной диффузии кроме начальных и граничных условий для C_A требует знания поля скоростей Последнее требование в реальных условиях редко выполняется и поэтому строгие решения ур-ния (1) получены только для отдельных простых случаев

При наличии хим р-ций в системе правая часть ур-ния (1) должна быть дополнена членом, характеризующим расход компонента на р-цию в единице объема за единицу времени О влиянии хим превращ и их взаимосвязи с процессами переноса массы в гетерог системах с твердой фазой см в ст *Макрокинетика*, М , осложненный хим р циями в газо-жидкостных системах, рассмотрен в ст *Абсорбция*

Коэффициент массоотдачи. Во мн случаях массоотдачи, особенно к турбулентному потоку или от него, наиб резкое падение градиента концентрации по нормали к границе раздела фаз сосредоточено в тонком слое, прилегающем к этой границе, на к-рой, как правило, существует равновесие

Учитывая это, удобно ввести для расчета процессов переноса в-ва в пределах данной фазы от границы раздела в глубь потока (в ядро потока) или из ядра потока к межфазной пов-сти коэф. массоотдачи β в виде отношения плотности диффузионного потока к характеристич. разности концентраций. Тогда

$$j_A = \beta(C_{Ai} - C_A), \qquad (4)$$

где C_{Ai} – равновесная концентрация на границе раздела фаз.

Соотношение (4) поясняет физ. смысл коэф. массоотдачи и математически выражает экспериментально установленный факт, наз. иногда законом Щукарева, – кол-во в-ва, перенесенное в единицу времени через единицу площади пов-сти, пропорционально разности концентраций у пов-сти раздела фаз и в ядре потока.

Движущая сила в ур-нии (4) м.б. выражена в разл. единицах, используемых для описания состава фаз, в соответствии с чем меняются и размерности β. Наиб. употребит. соотношения следующие:

$$j_A = \beta_C(C_{Ai} - C_A) = \beta_y(y_{Ai} - y_A) = \beta_G(p_{Ai} - p_A), \qquad (5)$$

где j_A – имеет размерность моль/(м$^2\cdot$с), C_A и C_{Ai} – моль/м^3, β_C – м/с, y_A и y_{Ai} – молярная доля компонента A соотв. в ядре потока и на границе раздела фаз, β_y – моль/(м$^2\cdot$с), p_A и p_{Ai} – парциальные давления компонента A в газовой (паровой) фазе соотв. в ядре потока и на границе раздела фаз, в Па, β_G – моль/(м$^2\cdot$с$\cdot$Па). Зная соотношения между разл. способами выражения состава фаз, нетрудно пересчитать значение коэф. массоотдачи в любой системе единиц.

Количеств. зависимости, как теоретич., так и экспериментальные, для скорости массоотдачи в данной фазе часто записывают в обобщенных переменных, имеющих смысл критериев подобия (см. *Подобия теория*).

Анализ методами теории подобия ур-ния конвективной диффузии (1) позволяет получить диффузионное число Фурье $Fo' = D_{AB}\tau/l^2$ (где l – характерный линейный размер, в м), к-рое характеризует изменение потока диффундирующей массы во времени и необходимо только для характеристики нестационарных процессов, а также диффузионное число Пекле $Pe' = ul/D_{AB}$. К этим величинам должны быть добавлены безразмерные параметры, получаемые из ур-ния движения: число Рейнольдса $Re = ul/\nu$, где ν – кинематич. вязкость, в м^2/с; число Фруда Fr, а для случая естеств. конвекции также число Грасгофа для М. Gr'. Число Пекле часто преобразуют к виду $Pe' = ReSc$, где $Sc = \nu/D_{AB}$ – число Шмидта.

Определяемый параметр в виде безразмерной формы коэф. массоотдачи находят из граничного условия на повсти раздела фаз:

$$j_A = \beta_C(C_{Ai} - C_A) = -D_{AB}(\mathrm{grad}\, C_A)_i, \qquad (6)$$

где $(\mathrm{grad}\, C_A)_i$ – величина градиента концентрации компонента A на границе раздела фаз по нормали к ней. Соотношение (6) отражает тот факт, что поток в-ва на межфазной границе непрерывен и определяется только мол. диффузией. Из соотношения (6) нетрудно получить безразмерный параметр $Sh = \beta l/D_{AB}$, наз. числом Шервуда.

Для установившегося вынужденного течения, когда влиянием объемных сил можно пренебречь, справедливы функцион. зависимости:

$$Sh = f(Re, Sc), \qquad (7)$$

$$Sh = \mathrm{const}\, Re^n Sc^m. \qquad (7a)$$

Соотношения вида (7) и (7*a*) – наиб. часто используемые формы безразмерных зависимостей для расчета коэф. массоотдачи. Величины const, n и m определяют экспериментально или получают в результате преобразования к безразмерному виду теоретич. решения. Так, решение задачи стационарной массоотдачи от твердой сферич. частицы диаметром d в бесконечную неподвижную жидкость приводит к постоянному значению числа Шервуда $Sh = \beta_C d/D_{AB} = 2$.

Простейшим примером конвективной диффузии может служить решение ур-ния (1) для случая массоотдачи от пластины к продольному потоку несжимаемой жидкости. При ламинарном пограничном слое теоретич. решение легко преобразовать к виду

$$Sh_x = 0{,}332\ Re_x^{1/2} Sc^{1/3}, \qquad (8)$$

где $Sh_x = \beta_c x/D_{AB}$, $Re_x = Ux/\nu$, x – расстояние от передней кромки пластины, в м, U – скорость набегающего потока, в м/с, $\beta_C = j_A/(C_{Ai} - C_A)$ – локальный коэф. массоотдачи на расстоянии x.

Коэф. β для описания элементарных актов М. в стекающих пленках, пузырях, каплях, струях и пр. находят также с помощью ряда упрощенных теоретич. моделей или на основе аналогии между процессами переноса кол-ва движения, теплоты и массы. Наиб. известны модели «неподвижной пленки», турбулентного пограничного слоя и «проницания».

В модели неподвижной пленки принимается, что у границы раздела фаз существует тонкий слой жидкости (газа), в к-ром сосредоточен весь градиент концентрации, и перенос через этот слой происходит исключительно вследствие мол. диффузии. Толщина этого слоя δ подбирается такой, чтобы получить экспериментально наблюдаемое значение $\beta = D_{AB}/\delta$. С помощью этой модели нельзя предсказать значение δ, однако модель позволяет вполне надежно рассчитывать скорость массоотдачи при одновременном протекании хим. р-ции, если проводить сопоставление со скоростью в тех же условиях при отсутствии р-ции. Осн. недостаток модели состоит в том, что она дает зависимость $\beta \sim D_{AB}$, к-рая не подтверждается экспериментально. Развитие теории пограничного диффузионного слоя и эксперим. данные показали, что толщина этого слоя зависит от гидродинамич. условий, причем величина δ связана с толщиной гидродинамич. пограничного слоя δ_0 соотношением

$$\delta \approx \delta_0 Sc^{-1/3} \qquad (9)$$

Если в соотношение (9) подставить значение δ_0, напр. для ламинарного пограничного слоя, обтекающего пластину, $\delta_0 = 5{,}2\sqrt{x\nu/U}$, и записать $\beta = D_{AB}/\delta$, то после несложных тождеств. преобразований получим с точностью до постоянной теоретич. соотношение (8). Таким образом оказывается, что для массоотдачи от твердой стенки в ламинарный пограничный слой $\beta \approx D_{AB}^{2/3}$.

Модель турбулентного пограничного слоя описывает перенос между фиксированной границей раздела и турбулентным потоком жидкости (газа). Для определения плотности потока в-ва используют выражение (3), пренебрегая конвективным М. По известному значению потока и разности между средней концентрацией и концентрацией вблизи стенки вычисляют β. Так, применение этой модели к массоотдаче от твердой сферич. частицы, взвешенной в турбулентном потоке жидкости, позволяет получить $\beta = 0{,}267 Sc^{-3/4}(\varepsilon\nu)^{1/4}$, где ε – скорость диссипации энергии, в Вт/кг. Ур-ние справедливо для частиц с диаметром $d > 100$ мкм. Осн. трудность заключается в определении зависимости E_M от расстояния от стенки y (в м). Обычно принимают $E_M \sim y^3$ или $E_M \sim y^4$. Предложено много эмпирич. и полуэмпирич. зависимостей для определения E_M.

В целом, модели пограничного слоя лучше всего описывают процессы М. на твердых фиксированных пов-стях. К границе раздела между газом и жидкостью, по-видимому, более применимы модели иестационарного М. (см. ниже).

Так, в модели проницания рассматривается процесс неустановившейся диффузии за характерный для данной системы (движущиеся пленки, пузыри, капли) короткий промежуток времени контакта двух фаз τ_e. Конвективным переносом пренебрегают. В этом случае выражение для среднего за время τ_e коэф. массоотдачи имеет вид

$$\beta = \sqrt{4D_{AB}/\pi\tau_e}. \qquad (10)$$

Из модели проницания следует, что $\beta \sim D_{AB}^{1/2}$. Эта зависимость получила подтверждение в многочисл. эксперим. работах по М. на границе раздела газ (пар) – жидкость. В ряде простых случаев удается оценить время τ_e, что делает

возможным использование ур-ния (10). Так, при ламинарном стекании пленки жидкости по вертикальной пов-сти высотой l время контакта элемента пов-сти с газовой фазой (напр., при абсорбции) $\tau_e = l/u_i$, где u_i - скорость на пов-сти пленки жидкости. В этом случае безразмерная форма выражения (10) имеет вид

$$\mathrm{Sh} = \beta\theta/D_{AB} = 0{,}725\,\mathrm{Re}^{1/3}\mathrm{Sc}^{1/2}(\theta/l)^{1/2}, \qquad (11)$$

где $\theta = (\nu^2/g)^{1/3}$ - приведенная толщина пленки, в м, g - ускорение своб. падения, в м/с^2. Соотношение (11) подтверждается экспериментально для случая кратковременного контакта газа с гладкой пленкой жидкости.

Для турбулентных потоков существ. дополнением теории проницания явилась теория обновления пов-сти П. Данквертса. Он предположил, что турбулентные пульсации достигают границы раздела фаз, представляющей собой мозаику обновляющихся элементов пов-сти, каждый из к-рых характеризуется своим временем жизни в пределах от нуля до бесконечности. Усредненный по времени коэф. массоотдачи в этом случае имеет вид:

$$\beta = \sqrt{D_{AB}s}, \qquad (12)$$

где s - скорость обновления пов-сти, в с$^{-1}$. Как правило, значения s неизвестны и ур-ние (12) используют гл. обр. для анализа и интерпретации эксперим. данных. В отдельных случаях величина s м. б. определена, однако для этого необходимы детальные сведения о структуре турбулентности вблизи границы раздела жидкость - газ. Согласно выражению (12) $\beta \sim D_{AB}^{1/2}$.

Для определения коэф. массоотдачи используют также аналогию между массоотдачей, теплоотдачей (см. *Теплообмен*) и переносом кол-ва движения, основанную на сходстве ур-ний, описывающих соответствующие потоки. Простейшая форма таких соотношений - известная аналогия Рейнольдса:

$$\mathrm{St} = \beta/\bar{u} = f/2, \qquad (13)$$

согласно к-рой число Стантона St пропорционально коэф. трения Фаннинга $f = \tau_0/\rho u^2$, где τ_0 - касательное напряжение на стенке, в Па, ρ - плотн. среды, в кг/м^3 (напр., для турбулентных потоков в гладких трубах $f = 0{,}0791\,\mathrm{Re}^{-1/4}$). Соотношение (13) можно использовать только при $\mathrm{Sc} \approx 1$. Т. Чильтон и А. Кольборн предложили эмпирич. соотношение:

$$\mathrm{St} = (0{,}5f)\,\mathrm{Sc}^{-2/3}. \qquad (14)$$

Оно является одним из наиб. полезных и определенно простейшим среди мн. выражений, связывающих перенос массы, теплоты и кол-ва движения. Экспериментально установлено, что соотношение (14) справедливо для турбулентных потоков жидкостей и газов в интервале Sc от 0,6 до 3000 и выше. Существенным для соотношений (13) и (14) является то, что f в них характеризует поверхностное трение. Поэтому в случае плохо обтекаемых тел, когда преобладает сопротивление формы, эти соотношения неприменимы.

Изложенные выше теоретич. методы, модели и аналогии позволяют определять коэф. массоотдачи в движущихся сплошных фазах только в отдельных, хотя и многочисленных, случаях на пов-стях с простой конфигурацией. Обычно конкретный вид зависимости этих коэф. от рабочих параметров процесса устанавливают опытным путем для каждого типа аппаратов.

М. в системах с твердой фазой (напр., в случаях адсорбции, сушки, экстрагирования из твердых тел) кроме рассмотренной выше массоотдачи от пов-сти раздела фаз в поток жидкости (газа, пара) включает и перемещение в-ва в твердом теле по разл. механизмам.

Различают: 1) непористые материалы, в к-рых поглощение распределяемого в-ва определяется механизмом абсорбции, а его перемещение - мол. диффузией; 2) капиллярнопористые материалы, когда перенос распределяемого в-ва происходит по системе пор; 3) коллоидные капиллярнопористые материалы, в к-рых стенки пор проницаемые и перенос массы осуществляется в результате суммарного действия механизмов, характерных как для непористых, так и для капиллярнопористых материалов. Для описания внутр. М. в системах с пористой твердой фазой пользуются т. наз. коэффициентами «стесненной диффузии», т. к. в пористом материале коэф. диффузии всегда меньше соответствующего D_{AB} в сплошной среде.

Коэффициент массопроводиости. Более общий кинетич. подход к описанию процессов М. в системах с твердой фазой основан на понятии массопроводности. Определением коэф. массопроводности k_s служит ур-ние (2), если в нем D_{AB} заменен на k_s. Принимают, что плотность потока в-ва, переместившегося в пористой твердой фазе в результате массопроводности, пропорциональна градиенту концентрации. Коэф. k_s не является постоянной величиной. Он зависит от природы процесса, структуры твердого пористого тела (величины и конфигурации пор, распределения пор по размерам, характера соединения их между собой), энергетич. состояния пов-сти стенок пор, степени физ.-хим. сродства молекул распределяемого в-ва и твердого тела, т-ры, физ.-хим. св-в системы.

Дифференц. ур-ние массопроводности имеет вид

$$\frac{\partial c_A}{\partial \tau} = \mathrm{div}(k_s\,\mathrm{grad}\,C_A). \qquad (15)$$

В общем случае k_s - ф-ция концентрации распределяемого в-ва. Это обстоятельство - естеств. результат того, что с изменением концентрации происходит, по существу, изменение системы твердое тело - распределяемое в-во. Ур-ние (15) должно быть дополнено ур-нием типа (6), характеризующим условия на границе раздела твердой и жидкой (газовой, паровой) фаз:

$$-k_s\frac{\partial C_A}{\partial x} = \beta_C(C_{Ai} - C_A). \qquad (16)$$

Методы теории подобия позволяют из ур-ния (15) получить диффузионное число Фурье в виде $\mathrm{Fo}' = k_s\tau/l^2$, а из ур-ния (16) - диффузионное число Био $\mathrm{Bi}' = \beta_C l/k_s$. Дифференц. ур-ние массопроводности для простейших случаев одномерного перемещения в-ва связывает число подобия $(C_A - C_{Ai})/(C_{A_0} - C_{Ai})$, представляющее собой безразмерную концентрацию распределяемого в-ва в твердой фазе в точке с координатой x (C_{A_0} - начальная концентрация компонента A, C_A - его концентрация в точке с координатой x в момент времени τ), функцион. зависимостью с числами Fo′ (в момент времени τ) и Bi′ и безразмерной координатой точки x/d (d определяющий размер тела, составляющего твердую фазу), в к-рой концентрация равна C_A. Коэф. k_s обычно определяют экспериментально.

Коэффициент массопередачи. При расчете скорости М. между двумя фазами часто используют коэф. массопередачи, определением к-рых служит ур-ние массопередачи:

$$j_A = K_y(y_A - y_A^*), \qquad (17)$$

где K_y - коэф. массопередачи, в моль/(м$^2\cdot$с), отнесенный к гипотетич. движущей силе в фазе Y (газ, пар), y_A мольная доля компонента A в ядре потока фазы, y_A^* мольная доля компонента A, отвечающая равновесию со всей фазой x (жидкость). Аналогично можно найти коэф. массопередачи K_x и движущуюся силу $(x_A^* - x_A)$, где x_A мольная доля A в ядре потока фазы, x_A^* мольная доля A, отвечающая равновесию со всей фазой Y.

Связь между коэф. массоотдачи в фазах и коэф. массопередачи находят на основе двухпленочной модели Льюиса и Уитмена. Предполагают существование двух тонких концентрац. слоев вблизи границы раздела фаз («пленочная» модель) и принимают условия равновесия на границе раздела фаз, хорошо подтвержденное многочисл. экспериментами.

Очевидное соотношение $j_A = \beta_x(x_{Ai} - x_A) = \beta_y(y_A - y_{Ai}) = K_y(y_A - y_A^*)$ позволяет найти:

$$\frac{1}{K_y}=\frac{1}{\beta_y}+\frac{m}{\beta_x}, \qquad (18)$$

где $m=(y_{A_i}-y_A^*)/(x_{A_i}-x_A)$, x_{A_i} и y_{A_i} – равновесные концентрации A на границе раздела фаз; m – тангенс угла наклона равновесной линии (в координатах x_A, y_A) в интервале концентраций от x_A, y_A^* до x_{A_i}, y_{A_i}. Выражение (18) записано для локального коэф. массопередачи K_y. Величины, обратные коэф. массоотдачи, имеют смысл сопротивлений переносу в-ва в соответствующих фазах и наз. фазовыми сопротивлениями переносу в-ва. Соотношение (18) наз. иногда ур-нием аддитивности фазовых сопротивлений. Линейные соотношения (18) между общим ($1/K_y$) и фазовыми сопротивлениями являются строгими только при линейном соотношении между составами равновесных фаз (закон Генри). Последнее условие наблюдается всегда для локальных коэф. при малом изменении движущей силы. При искривленной линии равновесия необходимо учитывать изменение m с концентрацией. Коэф. массопередачи для фаз x и y связаны соотношением $1/K_x \geqslant 1/m'K_y$, где $m'=(y_A-y_A^*)/(x_A^*-x_A)$. Ограничения, связанные с кривизной равновесной линии, становятся несущественными в случаях, когда процесс контролируется сопротивлением газовой, паровой ($1/\beta_y \gg m/\beta_x$) или жидкой ($1/\beta_x \gg m\beta_y$) фазы.

Принцип аддитивности фазовых сопротивлений нельзя надежно использовать до тех пор, пока надлежащим образом не определены все сопротивления. Если на границе раздела фаз имеется ПАВ, то необходимо учитывать диффузионное сопротивление пов-сти раздела. Кроме того, наличие ПАВ меняет гидродинамич. структуру потока вблизи границы раздела, что отражается на величине β_x или β_y, либо обоих коэф. одновременно. Даже когда пов-сть чистая, под воздействием массопередачи может возникнуть поверхностная конвекция, к-рая значительно повышает преим. β_x, но может отразиться и на β_y. Конвективные потоки на пов-сти в виде регулярных структур появляются вследствие возникновения локальных градиентов поверхностного натяжения (эффект Марангони), из-за естеств. конвекции вследствие разности в плотностях у границы раздела и в ядре фазы и по ряду др. причин.

При расчетах движущей силы весьма существенным является также учет тепловых эффектов в процессах М. Вблизи границы раздела фаз могут возникнуть достаточно большие градиенты т-ры, приводящие к существ. изменению истинных равновесных концентраций. При учете всех названных явлений расчет кинетики М. на основе коэф. массоотдачи достаточно обоснован.

Если определение истинной пов-сти контакта фаз затруднено, в практич. расчетах М. используют условные коэф. массоотдачи $\beta_y a$ и $\beta_x a$, где a – площадь пов-сти контакта фаз (в $м^{-1}$), приходящаяся на 1 $м^3$ объема аппарата. Тогда кол-во в-ва G_A (в моль/с), переданного в единицу времени, при рабочем объеме аппарата $V=HF$, где H – высота рабочей зоны аппарата, F – площадь его поперечного сечения, составит

$$G_A=K_y aHF\overline{\Delta y}, \qquad (19)$$

где $\overline{\Delta y}$ – средняя движущая сила М. Произведение $K_y a$ иногда наз. объемным коэф. массопередачи. При этом

$$\overline{\Delta y}=(y_{A1}-y_{A2})/\int_{y_{A2}}^{y_{A1}}\frac{dy_A}{y_A-y_A^*}, \qquad (20)$$

где y_{A1}, y_{A2} – соотв. начальная и конечная локальные концентрации перераспределяемого компонента A в газовой (паровой) фазе. В случаях, когда линии фазового равновесия и рабочие линии процесса (ур-ние материального баланса) являются прямыми,

$$\overline{\Delta y}=(\Delta y_1-\Delta y_2)/\ln(\Delta y_1/\Delta y_2), \qquad (21)$$

где $\Delta y_1=(y_{A1}-y_{A1}^*)$, $\Delta y_2=(y_{A2}-y_{A2}^*)$ – движущие силы в начале и в конце пов-сти фазового контакта. Средняя движущая сила М. может быть отнесена к любой из двух фаз рассматриваемой системы (можно использовать K_x и $\overline{\Delta x}$).

Из ур-ний (19)–(21), учитывая, что $G_A=G(y_{A1}-y_{A2})$, где G – расход газовой фазы (в моль/с), находят рабочую высоту аппарата:

$$H=\frac{G_A}{K_y aF\overline{\Delta y}}=\frac{G}{K_y aF}\int\frac{dy_A}{y_A-y_A^*}. \qquad (22)$$

Интеграл в правой части ур-ния (22) представляет собой нек-рое безразмерное число N, определяемое величиной движущей силы и пределами изменеиий концентраций, а величина $G/K_y aF$, имеющая размерность высоты, на к-рой переносится в-во, характеризует скорость М. и наз. общей высотой единицы переноса h_{oy}. По принципу аддитивности фазовых сопротивлений h_{oy} связана с величинами фазовых высот соотношением:

$$h_{oy}=h_y+\frac{mG}{L}h_x, \qquad (23)$$

где h_y и h_x – высоты единицы переноса в газовой и жидкой фазах соотв., L – расход жидкой фазы (в моль/с), параметр $mG/L=\lambda$ наз. иногда фактором диффузионного потенциала. Аналогичная ур-нию (23) зависимость м. б. записана и для h_{ox}. Значения h_{ox}, h_{oy}, h_x, h_y определяют, как правило, на основании опытных данных или рассчитывают по известным коэф. массоотдачи.

Т. обр., высоту H находят из ур-ния:

$$H=h_{oy}N_{oy}=h_{ox}N_{ox}. \qquad (24)$$

Безмерные величины

$$N_{oy}=\int\frac{dy_A}{y_A-y_A^*} \text{ и } N_{ox}=\int\frac{dx_A}{x_A^*-x_A}$$

выражают перепады концентраций компонента A, приходящиеся на единицу локальной движущей силы, и наз. числами единиц переноса. Число единиц переноса при однонаправленной диффузии (абсорбция, экстракция) определяется ур-нием:

$$N_{oy}=\int_{y_{A1}}^{y_{A2}}\frac{(1-y_A)_f dy_A}{(1-y_A)(y_A-y_A^*)},$$

где $(1-y_A)_f=[(1-y_A)\cdot(1-y_A^*)]/\ln[(1-y_A)/(1-y_A^*)]$.

Связь между N_{oy} и N_{ox} м. б. найдена из соотношения между тангенсом угла наклона линии равновесия m и рабочей линии процесса L/G:

$$N_{oy}/N_{ox}=1/\lambda, \quad h_{oy}=h_{ox}\lambda.$$

Изложенный выше метод расчета кинетики М. применим гл. обр. к аппаратам с непрерывным контактом фаз – насадочным, пленочным, роторным. Эффективность массообменного аппарата м. б. выражена также через число теоретич. ступеней контакта или число теоретич. тарелок, а кинетич. характеристика – через кпд, что часто используется для описания М. в колоннах с дискретным контактом фаз (см. *Тарельчатые аппараты*), или через высоту, эквивалентную теоретич. ступени контакта.

Число теоретич. тарелок м. б. найдено аналитически путем совместного решения ур-ний, описывающих равновесную и рабочую линии процесса, или графически. В последнем случае строятся ступени между рабочей и равновесной линиями в пределах заданных концентраций. Следует иметь в виду, что одна теоретич. тарелка выражает одно изменение движущей силы по газовой Δy_A и одно по жидкой Δx_A фазам, причем число теоретич. тарелок и движущая сила процесса находятся в обратном соотношении, т. е. чем больше движущая сила, тем меньше потребуется теоретич. тарелок для заданного разделения. Действительное число тарелок, к-рое необходимо установить в аппарате, определяется

с помощью кпд. Различают: кпд колонны η, кпд тарелки η_T и точечный кпд η_O.

Кпд колонны – отношение числа теоретич. тарелок n к числу тарелок $n_д$, практически установленных в колонне, т. е. $\eta = n/n_д$. Среднюю эквивалентную высоту теоретич. ступени контакта (теоретич. тарелки) $h_э = H/n$, где H – высота слоя насадки (в м), используют чаще всего для описания кинетики М. в *насадочных аппаратах* и *пленочных аппаратах*. Локальный (или точечный) кпд η_O представляет собой отношение разности концентрации пара (газа), поднимающегося в данной точке тарелки, и среднего состава пара (газа), поступающего на эту тарелку, к разности равновесной концентрации пара, отвечающей составу жидкости, покидающей эту тарелку, и среднего состава пара, поступающего на нее. Кпд тарелки η_T, или кпд Мерфри, представляет собой отношение изменения среднего состава пара (газа) или жидкости на тарелке к изменению состава при достижении равновесной концентрации в результате контакта фаз на тарелке. По значениям η_O и η_T оценнвается эффективность тарелки. Соотношение между ними определяет степень смещения жидкости на тарелке. При полном перемешивании жидкости и пара значеиия η_O и η_T для каждой фазы совпадают.

Связь между разл. способами выражения движущей силы и кинетич. характеристик устанавливается в виде след. соотношений

$$1 - \eta_O = \exp[-K_y aFH/G] = \exp(-N_{oy})$$
$$\eta_{Tx} = N_{ox}/(1 + N_{ox})$$
$$h_{oy}/h_э = n/N_{oy} = (\lambda + 1)/\ln\lambda.$$

Если линия равновесия и рабочая линия параллельны, то $mG/L = \lambda = 1$ и $h_э = h_{oy} = h_{ox}$.

Т. обр., при расчете процессов массопередачи движущую силу процесса и кинетику М. принято выражать тремя способами: 1) движущую силу процесса – через разность концентраций, а кинетику – через коэф. массопередачи; 2) движущую силу процесса – косвенно, через число единиц переноса и параметр λ, а кинетику – через высоту единицы переноса; 3) движущую силу процесса – косвенно, через число теоретич. ступеней контакта или через число теоретич. тарелок, а кинетику – через кпд или через высоту, эквивалентную теоретич. ступени контакта.

Массообменные аппараты. Эти аппараты конструируют таким образом, чтобы в них создавались макс. пов-сть М., миним. гидравлич. сопротивление при макс. интенсивности межфазного переноса. Обычно стремятся уменьшить габариты аппарата с целью снижения материалоемкости и обеспечить экологич. чистоту отходящих потоков.

В основу классификации массообменных аппаратов положен принцип образования межфазной пов-сти: 1) аппараты с фиксированной пов-стью фазового контакта; к этому типу относятся насадочные и пленочные аппараты, а также аппараты (для сушки, с псевдоожижением), в к-рых осуществляется взаимод. газа (жидкости) с твердой фазой; 2) аппараты с пов-стью контакта, образуемой в процессе движения потоков; среди аппаратов этого типа наиб. распространены тарельчатые, для к-рых характерно дискретное взаимод. фаз по высоте аппарата; к этому классу следует также отнести насадочные колонны, работающие в режиме эмульгирования фаз, и аппараты, в к-рых осуществляется М. в системе жидкость – жидкость (экстракция); 3) аппараты с внеш. подводом энергии – аппараты с мешалками (см. *Перемешивание*), *пульсационные аппараты*, вибрационные (см. *Вибрационная техника*), *роторные аппараты* и др.

Осн. параметры при расчете массообменных аппаратов диаметр аппарата D и его высота H или длина зоны контакта, необходимая для завершения процесса разделения до заданных конечных концентраций. Эта величина определяется на основе кинетич. расчета, изложенного выше. Диаметр аппарата зависит от скорости сплошной фазы U, рассчитываемой для полного сечения аппарата и наз. приведенной скоростью. Для оценки предельно допустимого значения U часто используют фактор $F_0 = U\sqrt{\rho_G}$, где ρ_G – плотн. газовой (паровой) фазы. Эффективность работы массообменных аппаратов оценивают в осн. энергетич. затратами на М. и капитальными вложениями.

При расчете и конструнровании массообменных аппаратов исключительно важное значение имеют вопросы *масштабного перехода* от лаб. условий к промышленным, а также проблемы *моделирования* и *оптимизации*.

Ближайшие и отдаленные перспективы хим. технологии несомненно связаны с развитием массообменных процессов и аппаратов. Пути снижения энерго- и материалоемкости существующих произ-в в осн. сводятся к совершенствованию тепломассообменных процессов. Эффективность защиты окружающей среды от газовых выбросов и пром. сточных вод определяется успехами катализа и в равной мере эффективностью массообменных процессов, таких, как абсорбция, экстракция, адсорбция и др.

Наиб. перспективные пути интенсификации массообменных процессов – использование явлений самоорганизации на межфазной пов-сти (напр., в результате возникновения локальных градиентов поверхностного натяжения), организованная нестационарность массопередачи, воздействие пульсаций и вибраций, звуковых и ультразвуковых колебаний, электрич. и магн. полей, разработка новых гидродинамич. режимов и направленное совмещение хим. и массообменных процессов.

Лит.: Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е., Явления переноса, пер. с англ., М., 1974; Кафаров В. В., Основы массопередачи, 3 изд., М., 1979; Рудобашта С. П., Массоперенос в системах с твердой фазой, М., 1980; Шервуд Т. К., Пигфорд Р., Уилки Ч., Массопередача, пер. с англ., М., 1982; Плановский А. Н., Николаев П. И., Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии, 3 изд., М., 1987; Броунштейн Б. И., Щеголев В. В., Гидродинамика, массо- и теплообмен в колонных аппаратах, Л., 1988.

Н. Н. Кулов.

МАСС-СПЕКТРОМЕ́ТРИЯ (масс-спектроскопия, масс-спектральный анализ), метод анализа в-ва путем определения массы (чаще, отношения массы к заряду m/z) и относит. кол-ва ионов, получаемых при ионизации исследуемого в-ва или уже присутствующих в изучаемой смеси. Совокупность значений m/z и отиосит. величии токов этих ионов, представленная в виде графика или таблицы, наз. масс-спектром в-ва (рис. 1).

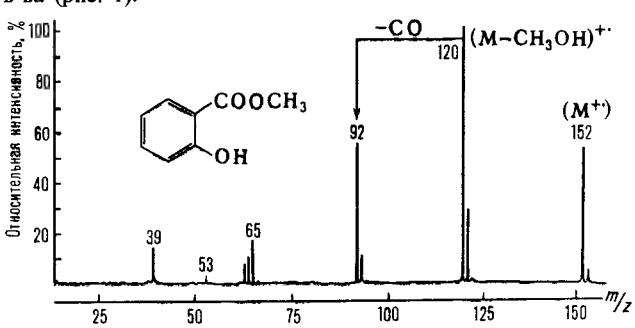


Рис. 1. Масс-спектр метилсалицилата.

Начало развитию М.-с. положено опытами Дж. Томсона (1910), исследовавшего пучки заряженных частиц, разделение к-рых по массам производилось с помощью электрич. и магн. полей, а спектр регистрировался на фотопластинки. Первый масс-спектрометр построен А. Демпстером в 1918, а первый масс-спектрограф создал Ф. Астон в 1919; он же исследовал изотопич. состав большого числа элементов. Первый серийный масс-спектрометр создан А. Ниром в 1940; его работы положили начало изотопной М.-с. Прямое соединение масс-спектрометра с газо-жидкостным хроматографом (1959) дало возможность анализировать сложные смеси летучих соед., а соединение с жидкостиым хроматографом с помощью терморасшылит. устройства (1983) – смеси труднолетучих соединений.

Масс-спектральные приборы

Для разделения ионов исследуемого в-ва по величинам m/z, измерения этих величин и токов разделенных иоиов

используют масс-спектральные приборы. Приборы, в к-рых регистрация осуществляется электрич. методами, наз. масс-спектрометрами, а приборы с регистрацией ионов на фотопластинках – масс-спектрографами. Масс-спектральные приборы состоят из системы ввода пробы (система напуска), ионного источника, разделительного устройства (масс-анализатора), детектора (приемника ионов), вакуумных насосов, обеспечивающих достаточно глубокий вакуум во всей вакуумной системе прибора, и системы управления и обработки данных (рис. 2). Иногда приборы соединяют с ЭВМ.

Рис. 2. Блок-схема масс-спектрометра.

Масс-спектральные приборы характеризуются чувствительностью, к-рая определяется как отношение числа зарегистрированных ионов к числу атомов введенной пробы. За абс. порог чувствительности принимают миним. кол-во исследуемого в-ва (выраженное в г, молях), за относительный – миним. массовую или объемную долю в-ва (выраженную в %), к-рые обеспечивают регистрацию выходного сигнала при отношении сигнал-шум 1 : 1.

Ионный источник предназначен для образования газообразных ионов исследуемого в-ва и формирования ионного пучка, к-рый направляется далее в масс-анализатор. Наиб. универсальный метод ионизации в-ва – электронный удар. Впервые осуществлен П. Ленардом (1902). Совр. источники такого типа построены по принципу источника

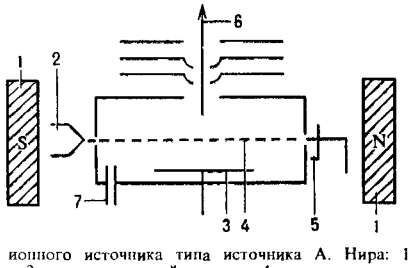


Рис. 3. Схема ионного источника типа источника А. Нира: 1 – постоянный магнит; 2 катод; 3 выталкивающий электрод; 4 – поток электронов; 5 ловушка электронов; 6 ионный луч; 7 – ввод в-ва.

А. Нира (рис. 3). Для ионизации молекул обычно используют электроны с энергиями 70–100 эВ, к-рые движутся со скоростью 10^8 см/с и проходят путь, равный диаметру молекулы орг. соед. за 10^{-16} с. Этого времени достаточно для удаления электрона из молекулы в-ва и образования мол. иона – положительно заряженного ион-радикала $M^{+\cdot}$, имеющего энергию 2 8 эВ. Ионы с миним. запасом энергии достаточно устойчивы и достигают приемника. Ионы с большим запасом внутр. энергии распадаются на пути движения на ионы с меньшей мол. массой (т. наз. осколочные ионы), характерные для в-ва определенного строения. Для ионизации молекул энергия электронного пучка должна превышать нек-рую критическую для в-ва величину, наз. потенциалом ионизации. Потенциалы ионизации лежат в пределах 3,98 эВ (Fr) 24,58 эВ (He), для большинства орг. соед. 7–11 эВ. Используя моноэнергетич. пучки электронов и снижая их энергию до пороговых значений, можно определять потенциалы ионизации в-в и потенциалы появления ионов – критич. энергию электронов, при к-рой в спектре появляются линии соответствующих осколочных ионов.

При ионизации электронным ударом происходит перераспределение энергии возбуждения по колебат. степеням свободы мол. иона, прежде чем этот ион распадается. Предположение о квазиравновесном распределении энергии возбуждения позволяет полуэмпирич. путем рассчитать масс-спектры нек-рых в-в, согласующиеся с эксперим. данными. Однако во мн. случаях, особенно для длинных молекул, эта теория не подтверждается. Для двухатомных молекул изменения колебат. состояний объясняются, исходя из принципа Франка – Кондона (см. *Квантовые переходы*). При взаимод. низкоэнергетич. электронов (менее 10 эВ) с в-вом могут осуществляться процессы резонансного захвата электронов молекулами с образованием отрицательно заряженных ионов M^- (см. также *Ионы в газах*).

М.-с. электронного удара – высокочувствит. метод анализа, позволяет анализировать пикомольные кол-ва в-ва, ее предпочитают для исследования структуры соединений. Существуют «библиотеки» масс-спектров, содержащие спектры более 70 000 орг. соед., по к-рым можно проводить их идентификацию с применением ЭВМ. Недостатки метода: мол. ионы образуются лишь у 20% орг. соед.; метод применим только для определения легколетучих термически стабильных соед.; в значениях полного ионного тока на ионы с большими значениями m/z, дающие информацию о мол. массе и наличии функц. групп, приходится меньшая часть; отрицательно заряженные ионы, имеющие большое значение в структурном анализе, образуются в очень небольшом кол-ве и ограниченным числом орг. соединений.

Хим. ионизация осуществляется при столкновении молекул исследуемого в-ва с ионами реагентного газа, в качестве к-рого м. б. индивидуальные в-ва или их смеси. Реагентный газ находится в источнике под давлением 65–130 Па, парциальное давление исследуемого в-ва 0,1–0,01 Па. При бомбардировке такой смеси электронами с энергией 70–500 эВ преим. ионизируются молекулы реагентного газа; образовавшиеся положительно заряженные ионы в результате ионно-молекулярных столкновений с неионизированными молекулами реагентного газа преобразуются в реактантные ионы, к-рые в свою очередь взаимод. с молекулами исследуемого в-ва и ионизируют их, образуя ионы MH^+. Наиб. употребительные реагентные газы и их характеристики приведены в таблице.

РЕАГЕНТНЫЕ ГАЗЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Газ-реагент	Сродство к протону, кДж/моль	Реактантный ион	Ион исследуемого в-ва
CH_4	536	CH_5^+	MH^+
H_2O	724	H_3O^+	MH^+, MH_3O^+
$(CH_3)_3CH$	828	$(CH_3)_3C^+$	MH^+
NH_3	858	NH_4^+	MH^+, MNH_4^+

Хим. ионизация с образованием положительно заряженных ионов может осуществляться также в результате переноса заряда с реактантных ионов, напр., He^+, $Ar^{+\cdot}$, N_2^+, CO^+, $NO^{+\cdot}$ на молекулы исследуемого в-ва; при этом образуется мол. ион M^+. Масс-спектры хим. ионизации с реагентными газами Ar и N_2 напоминают спектры электронного удара. Метод хим. ионизации позволяет оценивать кислотно-основные св-ва орг. соед. в газовой фазе.

Хим. ионизация с образованием отрицательно заряженных ионов осуществляется в результате взаимод. исследуемых молекул с ионами NH_2^-, OH^-, CH_3O^- (сродство к протону соотв. 1682, 816 и 778 кДж/моль). Последние образуются при захвате молекулами NH_3, H_2O и CH_3OH электронов с пониж. энергией (ок. 6 эВ) с послед. распадом образовавшихся мол. ионов M^- (диссоциативный захват). Ионы OH^- и CH_3O^- образуются в значит. кол-ве при электронной бомбардировке соотв. смесей N_2O с CH_4 или $(CH_3)_3CH$, H_2O и N_2O с CH_3OH. Часто метод хим. иони-

зации более чувствительный, чем метод ионизации электронным ударом, т. к. практически все имеющиеся в ионизационной камере электроны используются для ионизации. Метод позволяет анализировать пространств. и оптич. изомеры. Его важное достоинство – большой выход протонированных мол. ионов MH^+ при малом выходе осколочных ионов.

Полевая ионизация осуществляется в сильном электрич. поле, образующемся в пространстве между полевым анодом (острие или тонкая вольфрамовая проволока) и противоэлектродом (катодом), разность потенциалов между к-рыми 10 кВ. Молекула в таком электрич. поле теряет электрон и превращ. в положительно заряженный ион. Масс-спектры напоминают спектры электронного удара.

Полевая десорбция. Труднолетучие орг. и неорг. соед. наносятся на пов-сть специально обработанного проволочного эмиттера, вблизи к-рого существует сильное электрич. поле. В результате туннельного перехода электрона молекулы к эмиттеру в-во на пов-сти проволоки ионизируется; образовавшиеся ионы десорбируются и переходят в газообразное состояние. Для облегчения десорбции проволоку подогревают, пропуская через нее электрич. ток. Применяется в анализе синтетич. полимеров и углеводородов.

При фотоионизации молекулы ионизируются в результате поглощения единств. фотона, энергия к-рого должна превышать потенциал ионизации молекулы. Источники фотонов – газосветные лампы, разряды в водороде или инертных газах, синхротроны.

Многофотонная ионизация газообразных в-в происходит в результате одновременного поглощения молекулой неск. фотонов. Такие процессы наблюдаются при взаимод. с в-вом достаточно интенсивного пучка лазерного излучения, энергия квантов к-рого меньше потенциала ионизации. Для этой цели используют перестраиваемые лазеры на красителях, образующие излучения с длинами волн 250–700 нм. Для ионизации большинства молекул достаточно поглощение 2–3 фотонов с энергией 1,77–4,96 эВ.

Десорбционная ионизация основана на бомбардировке труднолетучего в-ва, помещенного в матрицу (глицерин, монотиоглицерин, полиэтиленгликоли, этаноламины и др. жидкости), пучками ускоренных частиц (атомы или ионы инертных газов Ar, Kr, Xe, а также ионы щелочных металлов, напр. Cs). В результате диффузионного обмена в жидкости с облучаемой пов-сти непрерывно удаляются продукты деструкции в-ва, что позволяет получать хорошо воспроизводимые масс-спектры. Применяют также метод ионизации тяжелыми продуктами деления радиоактивного ^{252}Cf и ионами тяжелых элементов, получаемыми на ускорителях. В местах попадания таких тяжелых частиц в мишень, к-рая представляет собой пленку исследуемого в-ва на металлич. фольге, металлизир. пластике или нитроцеллюлозе, за 10^{-11} с достигаются т-ры до $3 \cdot 10^4$ °С. Такое быстрое нагревание позволяет ионизировать тяжелые молекулы без разложения.

Лазерная десорбция применяется для ионизации и испарения конденсир. в-в и осуществляется с помощью лазеров с модулированной добротностью, работающих в импульсном (длительностью до 30 нс) или непрерывном режимах. Характер масс-спектра обычно мало зависит от длины волны (265 нм–10,6 мкм), уд. мощности (10^3–10^{10} Вт/см^2) и длительности импульса лазерного излучения. Исследуемое в-во наносят на металлич. подложку и облучают фотонами с любой стороны в зависимости от конструкции прибора. Использование лазерных лучей разной степени сфокусированности позволяет проводить локальный анализ пробы в пятне диаметром 0,5 мкм – 4 мм.

Возможна ионизация в-ва в искровом или тлеющем разряде. На электроды, один из к-рых изготовлен из исследуемого в-ва, подается напряжение (не более 15 кВ) в виде коротких импульсов высокой частоты. Пробой между электродами приводит к испарению материала электродов и его ионизации в образующейся плазме. Образовавшиеся положительно заряженные ионы, ускоряясь в сторону катода, к-рым служит исследуемое в-во, бомбардируют его пов-сть и распыляют образец. Распыленные частицы, проходя сквозь разряд, ионизируются.

Для элементного и изотопного анализов находят применение ионные источники с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Ar при атм. давлении.

Поверхностная ионизация – осн. метод в изотопной М.-с. В-во наносится на пов-сть ленты из Re, W или Ta, к-рая нагревается до 2000–2500 К. Если потенциал ионизации в-ва меньше работы выхода электрона из металла ленты, то часть молекул или атомов покидает ее пов-сть в ионизир. состоянии. В нек-рых случаях молекула может захватывать электрон из металла и образовывать отрицательно заряженные ионы.

Масс-анализаторы – устройства для пространств. или временно́го разделения ионов с разл. значениями m/z в магн. или электрич. полях или их комбинациях. Различают статич. и динамич. анализаторы. В статических ионы разделяются в постоянных или практически неизменяющихся за время их движения через анализатор магн. полях. Ионы с разл. значениями m/z движутся в таком анализаторе по разным траекториям и фокусируются либо в разных местах фотопластинки, либо последовательно на щель детектора в результате плавного изменения напряженности электрич. и магн. полей анализатора.

В динамич. анализаторах разделение ионов происходит под воздействием импульсных или радиочастотных электрич. полей с периодом изменения меньшим или равным времени пролета ионов через масс-анализатор. Ионы с разл. значениями m/z, как правило, разделяются по времени пролета определенного расстояния. Давление в анализаторах должно быть достаточно низким ($\sim 10^{-5}$ Па), чтобы избежать рассеяния ионов на молекулах остаточных газов.

Осн. характеристика масс-анализатора – его разрешающая способность, или разрешающая сила R. Она характеризует способность анализатора разделять ионы с незначительно отличающимися друг от друга массами и определяется отношением значения массы иона M к ширине его пика ΔM (выраженной в атомных единицах массы) на определенном уровне высоты пика (обычно 50 или 10%): $R = M/\Delta M$. Напр., R = 10000 означает, что масс-анализатор может разделять ионы с массами 100,00 и 100,01.

Наиб. часто применяют статистические масс-анализаторы с однородным магнитным полем (одинарная фокусировка) или комбинацией электрич. и магн. полей (двойная фокусировка). В масс-анализаторах с одинарной фокусировкой (рис. 4) ионный луч, сформированный

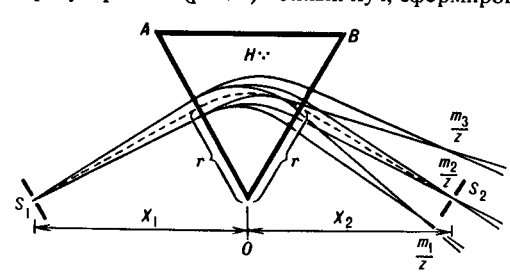


Рис. 4. Схема масс-анализатора с однородным магн. полем: S_1 и S_2 – щели источника и детектора ионов; OAB – область однородного магн. поля H, перпендикулярного плоскости рисунка; тонкие сплошные линии – границы пучков ионов с разными m/z; r – радиус центр. траектории ионов.

в источнике ионов, выходит из щели шириной S_1 в виде расходящегося ионного пучка и в магн. поле разделяется на пучки ионов с разл. значениями m/z. Под действием поля, силовые линии к-рых направлены перпендикулярно направлению движения ионного пучка, ионы двигаются по круговой траектории с радиусом $r = (2Vm_n/zH^2)^{1/2}$, где V – напряжение, ускоряющее ионы, m_n – масса иона, z – заряд иона, H – напряженность магн. поля. Ионы с одинаковой кинетич.

энергией, но с разными массами или зарядами проходят через анализатор по разл. траекториям. Обычно развертка масс-спектра (регистрация ионов с определенными значениями m/z) осуществляется изменением H при постоянном V. Разброс ионов, вылетающих из ионного источника, по кинетич. энергиям, а также несовершенство фокусировки по направлениям приводят к уширению ионного пучка, что сказывается на разрешающей способности. Для статич. масс-анализатора $R = r/(S_1 + S_2 + \delta)$, где S_1 и S_2 – соотв. ширина входной и выходной щелей, δ – уширение пучка в плоскости выходной щели. Уменьшение размера щелей для увеличения разрешающей способности прибора трудно осуществимо технически и, кроме того, приводит к очень малым ионным токам, поэтому обычно конструируют приборы с большим радиусом траектории ионов ($r = 200 - 300$ мм). Разрешающая способность м. б. повышена также при использовании масс-анализаторов с двойной фокусировкой. В таких приборах ионный пучок пропускают сначала через отклоняющее электрич. поле спец. формы, в к-ром осуществляется фокусирование пучка по энергиям, а затем через магн. поле, в к-ром ионы фокусируются по направлениям (рис. 5).

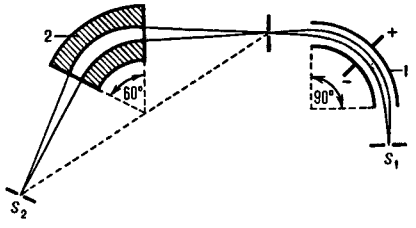


Рис. 5. Схема масс-анализатора с двойной фокусировкой: S_1 и S_2 – щели источника и детектора ионов; 1 – конденсатор; 2 – магнит.

Существует более 10 типов динамич. масс-анализаторов: квадрупольный, время-пролетный, циклотронно-резонансный, магнитно-резонансный, радиочастотный, фарвитрон, омегатрон и др. Ниже рассмотрены наиб. широко применяемые масс-анализаторы.

Квадрупольный масс-анализатор представляет собой квадрупольный конденсатор (рис. 6), к парам параллельных стержней к-рого приложены постоянное напряжение V и переменное высокочастотное $V_0 \cos\omega t$ (ω – частота, t – время); их суммы для каждой пары равны по величине и

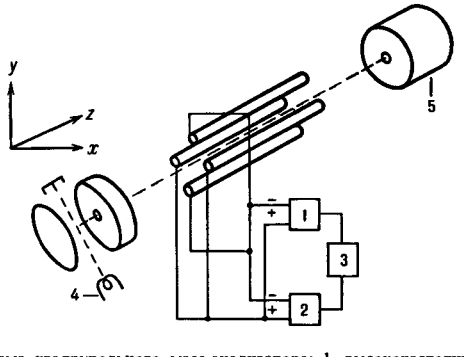


Рис. 6. Схема квадрупольного масс-анализатора: 1 – высокочастотный генератор; 2 генератор постоянного напряжения; 3 – генератор развертки; 4 и 5 - источник и детектор ионов.

противоположны по знаку. Ионы, вылетевшие из ионного источника, движутся в камере анализатора вдоль оси z, параллельной продольным осям стержней, по сложным объемным спиралевидным траекториям, совершая поперечные колебания вдоль осей x и y. При фиксированных значениях частоты и амплитуды переменного напряжения ионы с определенными значениями m/z проходят через квадрупольный конденсатор, у ионов с др. значениями m/z амплитуда поперечных колебаний достигает такой величины, что они ударяются о стержни и разряжаются на них. Развертка масс-спектра производится путем изменения постоянного и переменного напряжений или частоты. Для совр. квадрупольных масс-спектрометров $R = 8000$. Первый квадрупольный прибор построен В. Паули и Х. Штайнведелем (ФРГ, 1953).

Время-пролетный масс-анализатор представляет собой эквипотенциальное пространство, в котором дрейфуют ионы, разделяясь по скоростям движения (рис. 7). Ионы, образующиеся в ионном источнике, очень коротким электрич. импульсом «впрыскиваются» в виде «ионного пакета» через сетку в анализатор. В процессе движения исходный ионный пакет расслаивается на пакеты, состоящие из ионов с одинаковыми значениями m/z. Скорость дрейфа отслоившихся ионных пакетов и, следовательно, время их пролета через анализатор длиной L вычисляется по ф-ле: $t = L\sqrt{m/2eV}$ (V – напряжение). Совокупность таких пакетов, поступающих в детектор, образует масс-спектр. Для совр. приборов $R = 5000 - 10000$. Первый прибор создан А. Камероном и Д. Эггерсом (США, 1948), а в СССР – Н. И. Ионовым (1956). В 1973 Б. А. Мамыриным сконструирован прибор с электростатич. отражающим зеркалом, наз. масс-рефлектроном.

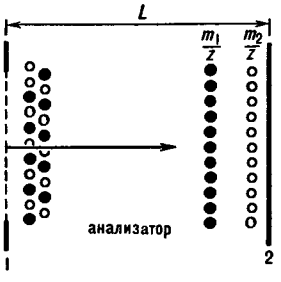


Рис. 7. Схема время-пролетного масс-анализатора: 1 – сетка; 2 – детектор.

Циклотронно-резонансный масс-анализатор – ячейка в виде прямоугольного параллелепипеда или куба, помещенная в однородное магн. поле. Ионы, попадая в ячейку, движутся в ней по спиральной траектории (циклотронное движение) с частотой $\omega_ц = {}^1/_2\pi z \cdot H/m$, где H – напряженность магн. поля, т. е. ионы с одинаковыми значениями m/z имеют определенную циклотронную частоту. Действие прибора основано на резонансном поглощении энергии ионами при совпадении частоты поля и циклотронной частоты ионов. На применении циклотронно-резонансного масс-анализатора основан метод ион-циклотронного резонанса, к-рый используют для определения массы ионов, в частности мол. ионов, образующихся при ионно-молекулярных р-циях в газовой фазе; анализа структуры высокомол. ионов; определения кислотно-основных св-в в-в. Для легких ионов $R = 10^8$. Первый масс-спектрометр ион-циклотронного резонанса построен Г. Соммером, Г. Томасом и Дж. Хиплом (США, 1950).

Детекторы (приемники) ионов помещают на выходе прибора. Для детектирования используют электрометрич. усилители, позволяющие измерять ионные токи до 10^{-14} А, электронные умножители и сцинтилляц. детекторы с фотоумножителем, к-рые обеспечивают счет отдельных ионов (ток 10^{-19} А) и имеют малую постоянную времени, а также фотопластинки, преимущество к-рых в возможности регистрации всех ионов масс-спектра и накопление сигнала.

Для введения в-ва в ионный источник существует спец. система, наз. системой напуска. Она обеспечивает ввод строго дозированных кол-в в-ва, его миним. термич. разложение, кратчайшую доставку к области ионизации и автоматич. смену образцов без нарушения вакуума. Система ввода газов и легколетучих в-в представляет собой холодные или обогреваемые стеклянные резервуары с вязкостными или мол. натекателями, через к-рое газообразное в-во

поступает в область ионизации. При соединении хроматографа с масс-спектрометром между ионным источником и хроматографом помещается мол. сепаратор (струйный, пористый или мембранный), в к-ром удаляется газ-носитель и проба обогащается анализируемым в-вом.

Система ввода трудиолетучих в-в представляет собой чаще всего вакуумный шлюз, из к-рого ампула с в-вом вводится непосредственно в ионизац. камеру. Ампула укреплена на штоке, снабженном нагревателем, с помощью к-рого создается необходимая т-ра для испарения в-ва. В нек-рых случаях ампула нагревается за счет тепла ионизац. камеры. Для уменьшения разложения в-ва повышают скорость нагревания пробы, к-рая должна превышать скорость термич. разложения. Так действуют устройства, соединяющие жидкостной хроматограф с ионным источником. Наиб. распространено устройство, основанное на термораспылении р-ра исследуемого в-ва, при к-ром происходит его ионизация. Др. тип – ленточный транспортер, на ленте к-рого в-во доставляется в ионный источник через систему шлюзов. При движении ленты происходит удаление р-рителя, а в ионном источнике при быстром нагревании ленты в-во испаряется и ионизируется. В нек-рых случаях возможны испарение и ионизация в-ва в результате его бомбардировки ускоренными частицами на пов-сти ленты. Для труднолетучих неорг. соед. применяют спец. испаритель, наз. ячейкой Кнудсена. Это – высокотемпературная печь с тиглем, имеющим отверстие малого диаметра 0,1–0,3 мм, через к-рое испарение протекает в условиях близких к равновесным.

Масс-спектрометр работает в условиях глубокого вакуума (10^{-5} – 10^{-6} Па и выше), к-рый позволяет свести к минимуму потерю разрешающей способности из-за столкновения ионного пучка с нейтральными молекулами. Ионный источник и масс-анализатор имеют разные системы откачки и соединяются между собой каналом такого размера, к-рый достаточен для прохождения ионного луча. Такая конструкция предохраняет падение вакуума в анализаторе при повышении давления в источнике ионов. В источнике ионов необходима также высокая скорость откачки для уменьшения эффекта памяти (удаление в-в, адсорбированных на внутр. пов-сти прибора). Обычно вакуум в приборах создают диффузионные насосы. Применяют также турбомолекулярные насосы, обеспечивающие получение сверхвысокого вакуума (10^{-7} – 10^{-8} Па) и откачку со скоростью неск. литров в секунду; эти насосы не требуют применения охлаждаемых ловушек.

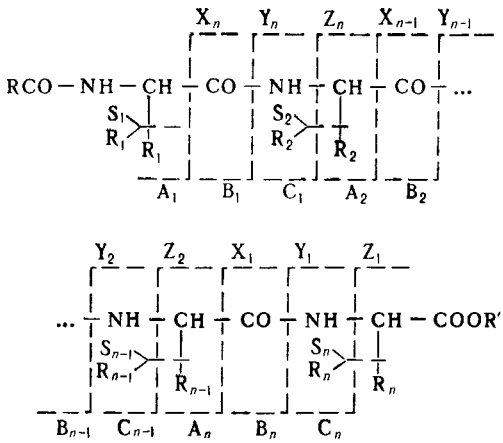
Сбор данных и управление масс-спектрометром требует автоматизации всех процессов с помощью ЭВМ, к-рая позволяет проводить разл. типы исследований по заранее заданной программе с оптимизацией условий анализа в процессе работы прибора.

Применение масс-спектрометрии

М.-с. широко применяют в разл. областях науки и техники: в химии и нефтехимии, физике, геологии, биологии, медицине, в пром-сти полимеров, в лакокрасочной и хим. пром-сти, в произ-ве полупроводников и сверхчистых материалов, в ядерной технике, в с. х-ве и ветеринарии, в пищ. пром-сти, при анализе продуктов загрязнения окружающей среды и мн. др. Большие успехи достигнуты при анализе биологически важных в-в; показана возможность структурного анализа полисахаридов с мол. м. до 15000, белков с мол. м. до 45000 и т. д. М.-с. нашла применение как экспрессный метод газового анализа в медицине; принципы М.-с. лежат в основе устройства наиб. чувствит. течеискателей.

Отечеств. масс-спектрометры, выпускаемые для разл. целей, имеют индексы: для исследования изотопного состава – МИ, для исследования хим. состава – МХ, для структурного анализа – МС.

Масс-спектрометрия в органической химии позволяет измерить точную мол. массу и рассчитать элементный состав исследуемого в-ва, установить хим. и пространств. строение, определить изотопный состав, провести качеств. и количеств. анализ сложных смесей орг. соединений. Одна из важнейших задач – нахождение зависимости между характером масс-спектра и строением исследуемой орг. молекулы. При ионизации орг. молекулы образуется мол. ион, в к-ром далее происходят процессы гетеро- и гомолитич. разрыва связей или разрыва связей с перегруппировкой молекулы и образование осколочных ионов, к-рые в свою очередь могут подвергаться дальнейшему распаду. Последоват. распады ионов, устаиавливаемые из масс-спектра, наз. направлениями или путями распада. Направления распада – важная характеристика каждого класса соединиеиий. Совокупность всех направлений распада составляет характерную для каждого орг. соед. схему фрагментации. Если масс-спектр прост, схема фрагментации сводится к одиому пути распада, напр. при распаде мол. иона CH_3OH^+ последовательно образуются ионы $CH_2{=}OH^+$ и $H{-}C{\equiv}O^+$. В случае сложных масс-спектров схема фрагментации отвечает многим, часто перекрывающимся направлениям распада, напр. схема фрагментации полипептида:



Мол. ион пептида распадается в результате разрыва связей CH—CO, CO—NH, NH—CH и CH—R с образованием осколочных ионов соотв. A_n и X_n, B_n и Y_n, C_n и Z_n, S_n и R_n (n – номер аминокислотного остатка в пептидной цепи), к-рые далее распадаются таким же образом. Общее кол-во пиков ионов в таком спектре может достигать неск. сотен. Кол-во фрагментов определяется строением исследуемой молекулы, запасом внутр. энергии мол. и осколочных ионов и промежутком времени между образованием иона и его детектированием. Поэтому при интерпретации масс-спектров необходимо учитывать как условия измерений (энергню ионизирующих электронов, ускоряющее напряжение, давление паров в ионном источнике, т-ру ионизац. камеры), так и конструктивные особенности прибора. При макс. стандартизации условий измерений удается получать достаточно воспроизводимые масс-спектры. Сравнение масс-спектра исследуемой системы со спектром, имеющимся в каталоге, наиб. быстрый и простой способ структурного анализа, идентификации в-в при определении загрязнения окружающей среды, контроле продуктов питания человека и животных, изучении процессов метаболизма лек. препаратов, в криминалистике и т. д. Однако идентификация лишь на основании масс-спектра не может быть однозначной, напр. не все изомерные в-ва образуют различающиеся масс-спектры.

В условиях М.-с. часть возбужденных ионов распадается после выхода из ионного источника. Такие ионы наз. метастабильными. В масс-спектрах они характеризуются уширенными пиками при нецелочисленных значениях m/z. Один из методов изучения таких ионов спектроскопия масс и кинетич. энергий ионов. Изучение распада метастабильных ионов проводят на приборах, у к-рых магн. анализатор предшествует электрическому. Магн. анализатор настраивают таким образом, чтобы он пропустил метастабильный

ион, к-рый при определенном напряжении на электрич. анализаторе проходит в детектор. Если такой ион распадается в пространстве между анализаторами, то образующиеся вторичные ионы не могут пройти через электрич. анализатор при установленном напряжении из-за недостатка энергии. Для попадания вторичных ионов в детектор изменяют напряжение электрич. анализатора. Это напряжение связано с массой вторичного иона соотношением $m_2 = E_2 m^*/E_0$, где m^* – метастабильный ион, m_2 – вторичный ион, E_0 и E_2 – начальное и конечное напряжение электрич. анализатора. Таким образом определяются массы всех ионов, образующихся при распаде метастабильных ионов и устанавливаются тем самым схемы их фрагментации.

Если в области между двумя анализаторами создать область повыш. давления (установить камеру столкновений, заполненную инертным газом), то в результате соударений ионов с молекулами газа их внутр. энергия будет увеличиваться и, следовательно, увеличится вероятность образования вторичных ионов. Такой метод, наз. тандемным, используют для структурного анализа индивидуальных компонентов сложных смесей без предварит. разделения.

Наряду со структурными исследованиями М.-с. применяют для количеств. анализа орг. в-в. Количеств. анализ основан на определении интенсивиостей пиков ионов с определенным значением m/z. Его проводят хромато-масс-спектрометрически (см. *Хромато-масс-спектрометрия*) или в системе прямого ввода. Для повышения точности определения применяют внутр. стандарты, в качестве к-рых используют меченые соед. или соед. близкие по строению к исследуемым, напр. гомологи. В последнем случае необходимо построение калибровочных кривых. Измерение содержания исследуемого в-ва проводят с учетом кол-ва добавляемого стандарта по отношению площадей пиков, соответствующих определяемому в-ву и внутр. стаидарту. Погрешиость метода ±7%, предел определения 0,01 мкг/мл. Лучшие результаты дает применение меченых соед.; при этом отпадает необходимость в построении калибровочных кривых.

Количеств. определение труднолетучих в-в проводят в системе прямого ввода, детектируя их по одному или неск. ионам, характерным для исследуемого соединения. По мере плавного повышения т-ры испарителя происходит испарение и частичное фракционирование исследуемых в-в. Т. обр., для каждого в-ва получают кривую испарения, площадь под к-рой прямо пропорциональна кол-ву соед., внесенного в масс-спектрометр. Абс. чувствительность метода, наз. методом интегрирования ионного тока, 10^{-7} г. Достоинство метода – отсутствие необходимости предварит. очистки исследуемых в-в.

При исследовании соед. с электроф. группировками, изомериых орг. молекул, полимеров, азокрасителей, биологически активных в-в применяют М.-с. отрицательно заряженных ионов. Эти ионы обладают меньшим запасом внутр. энергии, чем положительно заряженные ионы, поэтому в масс-спектрах дают интенсивные пики мол. ионов и малое кол-во осколочных ионов.

Масс-спектрометрию в неорганической химии применяют при исследовании пов-сти неорг. материалов, для анализа микропримесей в кристаллах, металлах, сплавах, изоляторах и полупроводниках. Методом М.-с. определяют термодинамич. параметры, парциальные давления компонентов смесей со сложным составом пара, а также изучают металлич. кластеры – динамику их образования, хим. св-ва, фотофиз. особенности, строение и устойчивость, что помогает понять механизм проводимости металлов, крайне важный для микроэлектроники. Особое место занимает газовый анализ с применением М.-с. в разл. технол. процессах (металлургия, угольная пром-сть). Исследования проводят при т-рах от неск. сотен до 2000 3000 К.

Изотопная М.-с изучает прир. и техногенные вариации изотопного состава хим. элементов (вариации, вызванные ядерными или физ.-хим. процессами). Такие исследования необходимы для решения проблем космохимии и планетологии, изотопной геохронологии и геохимии, минералогии, гидрогеологии, геологии нефти и газа, биохимии, фармакологии, клинич. медицины, с. х-ва, ядерной физики и др.

Вторая задача изотопной М.-с. – определение концентрации хим. элементов *изотопного разбавления методом*. Преимущество масс-спектрометрич. варианта этого метода – высокая чувствительность (до 10^{-12} г твердых в-в и до 10^{-16} г газов), низкая погрешность (±0,1–0,5%), допустимость нек-рых потерь части образца; недостаток – необходимость предварит. независимой ориентировочной оценки определяемой концентрации для дозирования оптим. кол-ва изотопного стандарта. Метод широко используют в изотопной геохронологии, иногда – в геохимии, ядерной физике, агрохимии, аналит. химии.

Изотопная М.-с. со вторично-ионной эмиссией применяется также для локального анализа твердых тел. В этом случае для ионизации создают пучок первичных ионов (Ar^+, O_2^+, O^-), к-рый направляют на выбраниый участок исследуемой пов-сти диаметром 1–500 мкм. Производится изотопный анализ локальных участков, и устанавливается распределение заданного изотопа и соотв. элемента в структуре зерна минерала или в породе.

М.-с. позволяет определять все элементы периодич. системы с чувствительностью 10^{-12} г; при использовании лазерных источников ионизации м. б. достигнута чувствительность 10^{-19} г. При анализе твердых проб м.б. определеиы примеси, содержание к-рых в 10^{12} ниже содержания осн. элементов. М.-с. широко применяется в анализе особо чистых металлов (Ga, Al, In, Fe, Cu и др.), полупроводниковых материалов (Si, GaAs, CdFe), сплавов на основе Fe, Ni и Zr при произ-ве тонких пленок и порошкообразных в-в, напр. оксидов U и редкоземельных элементов. М.-с. позволяет определять содержание C, N, O, S, P в сталях, анализировать керамику, стекла, разл. изоляц. материалы, проводить локальный и послойный анализ пробы (локальность по повсти до 1 мкм, по глубине до 1 мм), получать сведения о структуре и фазовом составе твердых тел. Для определения элементов используют масс-спектрометры с ионизацией образцов в электрич. дуге, искровом и тлеющем разряде или в индуктивно-связанной аргонной плазме при атм. давлении.

Лит Барнард Дж., Современная масс-спектрометрия, пер с англ., М., 1957, Бейнон Дж., Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, пер. с англ., М., 1964, Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Масс-спектрометрия в органической химии, Л., 1972, Джонстон Р., Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков, пер с англ., М., 1975, Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е., Применение масс-спектрометрии в неорганической химии, Л., 1976, Розынов Б. В., Масс-спектрометрия в биоорганической химии (применение в анализе аминокислот, пептидов и белков), М., 1978 (Итоги науки и техники, сер Органическая химия, т 2); Хвостенко В. И., Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии, М., 1981, Быковский Ю. А., Неволин В. Н., Лазерная масс-спектрометрия, М., 1985, Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И., Масс-спектрометрия органических соединений, М., 1986, Зенкевич И. Г., Иоффе Б. В., Интерпретация масс-спектров органических соединений, Л., 1986, Чепмен Д., Практическая органическая масс-спектрометрия, пер с англ., М., 1988, Tandem mass spectrometry, ed by F. W. Mclafferty, N. Y., 1983, Harrison A. G., Chemical ionisation mass spectrometry, Boca Raton (Fla), 1983.

Б. В. Розынов, Ю. А. Шуко ноков

МАСТИ́КИ (от греч. mastichē – смола мастикового дерева), хим. препараты, предназначенные для продления срока службы и поддержания красивого внеш. вида полов, а также для произ-ва футеровочных, строит., отделочных и ремонтных работ, защиты от коррозии автомобилей и др. целей.

Мастики для ухода за полами. Восковые М. применяют для покрытия гл. обр. паркетных и неокрашенных дощатых полов. Пример – силиконовая М., содержащая воскоподобные в-ва (воски, парафии и церезин, 31–33%), р-рители (обычно скипидар и уайт-спирит, 66%), полиметилсилоксан (1–3%).

Водные М. служат для обработки окрашенных деревянных полов, а также полов из пластика и линолеума. Большинство этих М. – концентраты, к-рые перед употреблением разбавляют водой (чаще всего в соотношении 1:3). Пример – паста след. состава: воскоподобные в-ва (включая стеариновую к-ту, 46%), ПАВ (диэтилэтаноламин, 3%), красители (0,1%), вода (50,9%).

Водноэмульсионные М. служат для натирки полов из любых материалов и часто содержат, наряду с восками, эмульгаторами, орг. р-рителями, отдушками и водой, полимеры, позволяющие получать твердые, водостойкие пленки с устойчивым блеском, и бактерициды, к-рые обеспечивают не только лучшую сохранность и дезинфекцию пов-сти полов, но и стерилизацию воздуха в помещении. Напр., в состав одного из ср-в входят: воскоподобные в-ва (27%), эмульгатор (диэтилэтаноламин, 1,7%), орг. р-ритель (33%), полиэтилентерефталат (2,5%), четвертичные соли аммония (напр., $C_2H_5N(CH_3)_3I$, 3,3%), отдушка (2,5%), вода (30%). Моюще-полирующие ср-ва предназначены для ухода за полами из любых материалов, за исключением ворсовых, и содержат, напр., стиролакрилатный цинксодержащий латекс (40%), воск(8%), ПАВ (сульфонол, 10%), изопропиловый спирт (4%), 25%-ный водный р-р NH_3 (1,5%), бензилбутилфталат (1,5%), диэтилэтаноламин (0,3%), отдушку (0,2%), воду (34,5%). Самоблестящие М. образуют без натирки устойчивые восковые или полимерные глянцевые пленки на тех же полах, к-рые обрабатывают моюще-полирующими ср-вами. Для удаления загрязненных старых слоев полирующих ср-в полы периодически обрабатывают спец. очистителями, к-рые содержат, напр., ПАВ(диалкилполиэтиленгликольфосфат К, 3,5%), орг. р-рители (96,2%), отдушку (0,3%).

Клеящие мастики (нек-рые из них иногда наз. *замазками*) применяют для футеровки строит. конструкций, химико-технол. и др. оборудования, уплотнения разл. стыков и швов, устройства кровли и гидроизоляции, покрытий полов и облицовки стен. По сравнению с собственно клеевыми композициями (см. *Клеи*) эти М. обладают повышенными вязкостью и содержанием наполнителей.

Для футеровочных работ обычно используют силикатные (кислотоупорные неорганические), полимерсиликатные и полимерные М. Силикатные М. изготовляют на основе вяжущего - натриевого или калиевого жидкого стекла (67,4%) с использованием минер. наполнителей (28,40) и NaF (4,2%) в качестве ускорителя твердения (диабазовые, кварцевые, андезитовые и иные М.). Термостойкость таких М. возрастает благодаря добавке алюмохромфосфорсодержащего связующего, а водо- и кислотостойкость, а также адгезионная способность – введением, напр., фурилового спирта, формамида и эпоксидных смол (полимерсиликатные М.). Для устройства футеровки, эксплуатируемой в кислой или щелочной, а также в смешанных агрессивных средах, широко применяют полимерные композиции на основе синтетич. смол и термореактопластов (фенольные, фурановые, полиэфирные, эпоксидные и полиуретановые М.). В хим. промсти наиб. распространены фенольные М. (арзамиты) – составы, содержащие, напр., р-р феноло-формальд. смолы и дихлоргидрина глицерина в бензиловом спирте (55–59%), порошок из смеси графита с *п*-толуолсульфохлоридом (41–45%).

Для кровельных и гидроизоляц. работ служат М. на основе битумов и дегтя (70–90%, остальное – наполнители). Битумные М. – смеси нефтяных битумов (70–90%) с наполнителями (асбест, тальк и др., 10–30%); смеси битумов (30–40%), разжиженных нефтяными маслами (напр., соляровым, 10–40%), с наполнителями (20–60%); составы на базе спец. паст (смесь битума с твердым эмульгатором, преим. глиной или известью) либо эмульсий (напр., смесь сульфитно-дрожжевой барды с жидким натриевым стеклом и латексом); композиции, модифицированные резиной (битумно-резиновые М. – 76–86% битума, 6–12% крошки отработанной резины, 8–12% асбеста) либо полимерами (полимербитумные М., напр. смеси 88–91% дорожного битума с 12% низкомол. полиэтилена или полипропилена).

Для укладки на полы керамич. плиточных покрытий предназначены цементно-песчаные М. с добавкой полимеров, напр., след. состава: портландцемент (20%), песок (60%), 3%-ный водный р-р карбоксиметилцеллюлозы (20%). Химически стойкие М. для полов аналогичны М. для футеровочных работ. Для приклеивания к полам линолеума, текстильных ковровых покрытий и поливинилхлоридных плиток применяют М. на основе водных дисперсий полимеров либо р-ров синтетич. смол (напр., смесь 25% полихлоропренового каучука, 10% инден-кумароновой смолы, 25% каолина, 20% этилацетата и 20% бензина), для наклеивания паркета М. с использованием водных дисперсий полимеров и битумные, напр. композицию след. состава: битум (30–40%), волокнистый наполнитель (древесные опилки и др., 10–30%), минер. порошок (напр., диатомит, 20–25%). Для облицовки стен керамич. плитками предназначены те же М., что и для покрытия полов, полистирольными и полиэфирными плитками – М., включающие, напр., хлорвиниловый лак (50%) и белый цемент (50%), а также канифольные М., содержащие канифоль (17%), олифу (7%), р-рители (21,7%) и разл. добавки (54,3%).

Для предохранения от коррозии автомобилей (см. *Автокосметика*) служат спец. композиции, напр. автоантикоррозионная М., в состав к-рой входят: битум (45%), бутилкаучук (5%), петролатум (5%), ксилол (20%), бензин (10%), алюминиевая пудра (5%), антиокислит. присадка (10%).

Многие М. огнеопасны и токсичны, поэтому при работе с ними необходимо соблюдать правила техники безопасности.

Лит.: Справочник по клеям и клеящим мастикам в строительстве, под ред. В. Г. Микульского и О. Л. Фиговского, М., 1984; Юдин А. М., Сучков В. Н., Коростелин Ю. А., Химия для вас, 4 изд., М., 1988.

А. М. Юдин.

МАСТИКС, см. *Смолы природные.*

МАСШТАБНЫЙ ПЕРЕХОД (масштабирование), разработка аппаратов с размерами и мощностью, превышающими размеры и мощность ранее изученных прототипов. Переход от лаб. аппаратов к опытным, от опытных к промышленным сопровождается изменением показателей химико-технол. процессов (степеней превращ. сырья, состава конечных продуктов, уд. производительности и энергозатрат и т. д.). Возрастание масштабов аппаратов обычно связано с ухудшением показателей. Осн. задача М. п. – достижение в пром. условиях таких показателей процессов, к-рые достигнуты на аппаратах меньших масштабов. Направления поиска техн. решений, обеспечивающих выполнение данной задачи, определяются результатами *моделирования*.

При увеличении масштабов и мощности реакционных, тепло- и массообменных и иных аппаратов, как правило, возрастает неравномерность распределения материальных потоков, интенсифицируется или ухудшается перемешивание, изменяются локальные и средние по объему межфазные пов-сти контакта, появляются застойные зоны, каналы и т. д. Причины – увеличение масштаба турбулентности или возникающих циркуляц. контуров, изменение параметров конструкц. элементов аппаратов (распределит. и теплообменные устройства, насадки и др.) вследствие разл. условий их изготовления и эксплуатации. Напр., в колоиных барботажных аппаратах эффективные коэф. перемешивания возрастают по ф-ле: $D_э \sim d_a^{1,3-1,5}$. В колонных массообменных аппаратах переход от меньшего диаметра d_{a1} к бо́льшему d_{a2} сопровождается увеличением высоты единицы переноса $H_п$ (см. *Массообмен*): $H_{п2} - H_{п1} \sim \ln\frac{d_{a2}}{d_{a1}}$. В аппаратах с мешалками из-за ограничений на допустимую мощность привода с ростом d_a интенсивность перемешивания может снижаться. Результатом изменений структуры потоков и являются отмеченные выше изменения показателей процессов.

При решении задачи М. п. методами мат. моделирования прогнозируют ожидаемые изменения показателей и устанавливают условия проведения процессов (структура потоков, температурные и концентрац. поля) при требуемых показателях. Техн. решения по реализации этих условий находят экспериментально. Наиб. распространены след. приемы осуществления М. п.

1. Отыскивают требуемые конструктивные решения путем технол. испытаний пром. аппаратов натурных размеров. Это самый дорогостоящий прием, практически неприемлемый для аппаратов большой единичной мощности.

2. Создают пром. аппарат из элементов, изученных в натурных масштабах (простейший пример – реактор или теплообменник в виде параллельных трубок). Данный прием надежен, но не универсален. Так, габариты аппаратов м. б. недопустимо велики, а задача распределения потока между элементами требует самостоят. решения.

3. Изучают «холодные» модели аппаратов с потоками инертных сред (вода, воздух, твердые частицы). Опытным путем определяют характеристики структуры потоков: кривые отклика на концентрац. возмущения по меченому в-ву – трассёру, в т. ч. локальные; поля концентраций трассёра при стационарном его источнике (см. *Трассёра метод*), профили скоростей, разл. «индексы неоднородностей», отражающие отклонения локальных скоростей, плотностей, концентраций от осредненных значений этих величин. В ходе исследований находят конструкции распределит. и перемешивающих устройств, насадок, провальных и непровальных решеток и т. д., к-рые позволяют сохранить характеристики структуры потока при увеличении масштаба аппарата. Результаты мат. моделирования и эксперимент показывают, что при близкой структуре потоков в аппаратах разных масштабов близки и показатели технол. процессов. Данный прием наз. гидродинамич. моделированием.

4. Изменяют параметры технол. процесса так, чтобы он протекал в более благоприятном направлении при условиях переиоса массы и теплоты в крупномасштабном аппарате. Напр., в хим. реакторах уменьшают скорость путем снижения т-ры с одновременным увеличением высоты или длины реакц. зоны. При снижении уд. производительности аппаратов это обеспечивает необходимый конечный состав перерабатываемого потока.

5. Разрабатывают технол. схему, позволяющую компенсировать изменения показателей процесса, напр., путем рецикла непрореагировавших продуктов.

При решении задачи М. п. для конкретных процессов можно комбинировать указанные приемы. Пример: при увеличении масштаба реактора кипящего слоя для хлорирования углеводородов обнаружено значит. ухудшение селективности процесса. Мат. моделированием и натурным экспериментом выявлено, что причиной этого оказался рост размеров полых неоднородностей - пузырей (см. *Псевдоожижение*). Показано, что для М. п. можно применять реактор, в к-ром кипящий слой разделен на две зоны: в нижней размещены теплосъемные пов-сти и существенно (по сравнению с лаб. прототипом) поиижена т-ра; в верхней установлены провальные решетки, разрушающие пузыри, и достигнуто постепенное повышение т-ры до допустимых значений. Конструкции решеток, необходимые для расчетов коэф. переноса массы и теплоты, найдены при исследовании «холодного» аппарата. Длит. испытания подтвердили правильность принятого техн. решения. Из приведенного примера следует, что при М. п. конструкции аппаратов и технол. режимы в случае необходимости могут значительно изменяться.

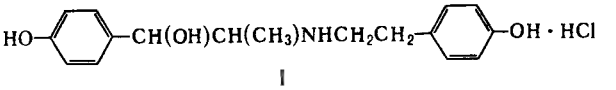
Лит. Розен А. М., Масштабный переход в химической технологии, М., 1980; Вертузаев Е. Д., «Хим. пром-сть», 1982, № 8, с. 458–60.

А. А. Ойгенблик

МА́ТОЧНЫЕ СРЕ́ДСТВА, влияют на сократительную активность и тонус миометрия (гладкой мускулатуры матки).

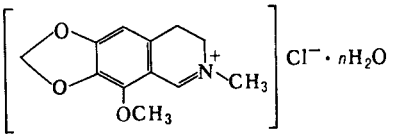
К М. с., усиливающим моторику миометрия, относятся *окситоцин*, его полусинтетич. аналог дезаминокситоцин (замещена группа NH_2 у цистеина и атом Н), нек-рые др. гормоны задней доли гипофиза, а также содержащие их препараты, получаемые из гипофиза крупного рогатого скота и свиней. Кроме того, подобными св-вами обладают прир. и синтетич. *простагландины*, а также алкалоиды: пахикарпин (см. *Хинолизидиновые алкалоиды*), сферофизин $(CH_3)_2CHCH{=}CHNH(CH_2)_4NHC(NH_2){=}NH \cdot 2C_6H_5COOH$, выделенный из сферофизы солончаковой (Sphaerophysa salsula Pall. Dc.) и применяемый в виде дибензоата, *хинин*, а также *касторовое масло* и синтетич. препарат дигидрохлорид изоверина $(CH_3)_2CH(CH_2)_2NH(CH_2)_5NH_2 \cdot 2HCl$.

К М. с., ослабляющим моторику миометрия (токолитики), относятся гл. обр. β_2-адреномиметич. препараты, в частности ритордин (ф-ла I). Указанными св-вами обладают также лек. ср-ва нейротропного и миотропного действия (напр., *седативные средства*, *холинолитические средства*, *спазмолитические средства*).

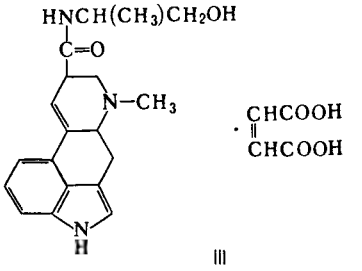


I

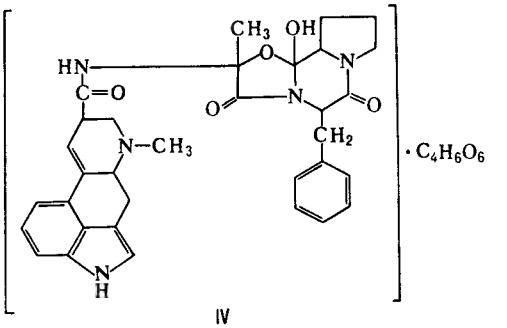
М. с., вызывающие стойкое повышение тонуса миометрия, включают синтетич. соед., напр. хлорид катарнина или стиптицин (II) и алкалоиды спорыньи (см. *Эргоалкалоиды*). Из последних применяют малеат эргометрина (III) и гидротартрат эрготамина (IV). При длит. применении алкалоидов спорыньи могут возникать отравления (эрготизм).



II



III



IV

М. с. применяют для усиления родовой деятельности и при маточных кровотечениях.

Лит. Машковский М. Д., Лекарственные средства, 9 изд., ч. 1, М., 1984, с. 518–31.

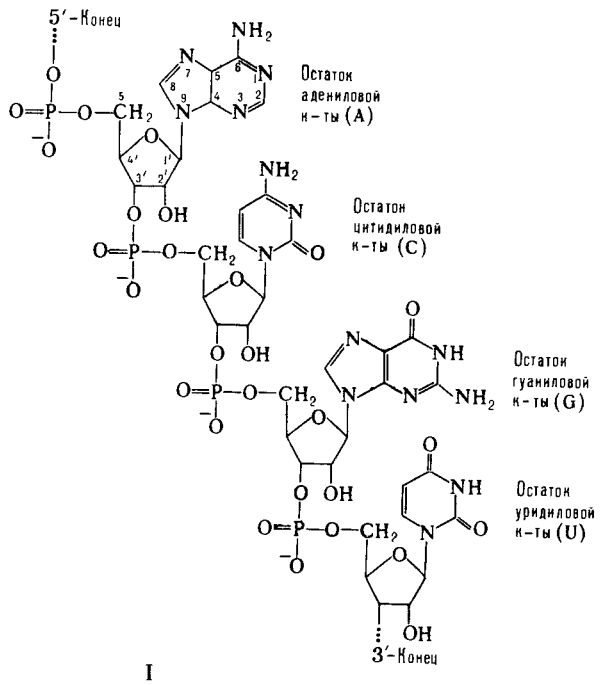
Г. Я. Шварц

МА́ТРИЦА ПЛО́ТНОСТИ, см. *Электронная плотность*.

МА́ТРИЧНЫЕ РИБОНУКЛЕЙНОВЫЕ КИСЛО́ТЫ (информационные РНК, мРНК, иРНК), молекулы РНК, представляющие собой комплементарные (см. *Комплементарность*) копии участков значащих цепей генов (ДНК), в к-рых закодирована информация об аминокислотных последовательностях полипептидных цепей белков. Образуются в результате *транскрипции* (синтез РНК на ДНК-матрице с помощью фермента ДНК-зависимой РНК-полимеразы) и послед. процессинга первичного транскрипта – удаления избыточных РНК-последовательностей с обоих концов молекулы и некодирующих последовательностей РНК, а также сшивания кодирующих участков РНК друг с другом. мРНК переносят генетич. информацию от генов к *рибосомам*, где происходит *трансляция* (синтез полипептидных

цепей на мРНК-матрице). При этом одну цепь мРНК могут одновременно траислировать неск. рибосом (т. наз. полирибосомы, или полисомы).

мРНК всегда состоят из одной полинуклеотидной цепи, т. е. относятся к однотяжевым РНК. Как и любые др. РНК, мРНК включают остатки адениловой (A), гуаниловой (G), уридиловой (U) и цитидиловой (C) к-т, связаниых между собой 3′–5′-фосфодиэфириыми связями (ф-ла I). Вторичная структура мРНК представлена многочисл. двухспиральными участками («шпильками»), образующимися в результате комплементарного спаривания оснований (A с U и G с C) одной и той же цепи; шпильки соединены между собой короткими однотяжевыми участками. При связывании с рибосомой макромолекулярная структура мРНК существенно изменяется, а двухспиральные ее участки в районе непосредств. контакта с рибосомой переходят в однотяжевое состояние.



I

мРНК составляют незначит. долю (3–5%) от суммарной клеточной РНК. В клетке бактерий мРНК весьма нестабильны и быстро разрушаются: время их полужизни 2–3 мии. В отличие от них, мРНК в клетках эукариот (все организмы, за исключением бактерий и синезеленых водорослей), как правило, сохраняются в течение неск. часов. В значит. мере это связано с тем, что в эукариотич. клетках мРНК всегда находятся в комплексе с белками, образуя матричные рибонуклеопротеидные частицы, или информосомы. Белковый состав информосом в период, предшествующий трансляции, и в момент трансляции (т. е. в составе полисом) различен.

Молекулы мРНК содержат два типа нуклеотидных последовательностей – транслируемые и нетранслируемые. Транслируемый участок мРНК представляет собой совокупность тринуклеотидов (кодонов; см. *Генетический код*), кодирующих полипептидную цепь. Он начинается с инициирующего кодона (в подавляющем числе случаев AUG) и закаичивается термииирующим (UAG, UAA или UGA). Одна молекула мРНК прокариот (бактерии и синезеленые водоросли) часто кодирует две или более разных полипептидных цепи (такие мРНК наз. полицистронными) и содержит соотв. неск. кодирующих последовательностей. Аналогичным образом организованы РНК многих РНК-содержащих бактериофагов (вирусы бактерий), к-рые в клетках бактерий выполняют ф-ции мРНК.

В полицистроииых мРНК последовательности, кодирующие полипептидные цепи, разделены межцистронными нетранслируемыми участками (спейсерами), длина к-рых варьирует в широких пределах. Между инициирующим кодоном ближайшей к 5′-коицу мРНК транслируемой последовательности и этим концом обычио находится 50–200 нуклеотидных остатков. 3′-Конец мРНК отделен от терминирующего кодоиа ближайшей к нему кодирующей последовательности, как правило, зиачительио более длинным нетранслируемым участком (до неск. тыс. нуклеотидиых остатков). Эти нетранслируемые области, по-видимому, необходимы для создания специфич. макромолекулярной структуры мРНК, а также содержат т. наз. сигналы инициации трансляции. Наиб. хорошо изучеиа такая сигиальная последовательность у мРНК прокариот (открыта Дж. Шайн и Л. Дальгарно и носит их имя), содержащая 3–7 нуклеотидиых остатков, расположенных перед инициирующим кодоном (т. е. ближе к 5′-коицу молекулы) каждой транслируемой последовательности. Последовательность Шайн–Дальгарно комплементарна 3′-концевому участку РНК малой субчастицы рибосом и, по всей вероятиости, образует с ним в процессе инициации трансляции двухспиральный комплекс.

Вторичная структура мРНК в районе сигиальной последовательности и инициирующего кодоиа оказывает влияние на эффективиость инициации трансляции. Наличие или отсутствие своб. 5′-концевого участка в мРНК прокариот несущественно для начала трансляции. В отдельных случаях рибосома способна начинать трансляцию внутр. кодирующих последовательностей.

Нек-рые мРНК прокариот (чаще всего кодирующие ферменты биосинтеза аминокислот) кроме осиовных транслируемых последовательностей ближе к их 5′-концу содержат регуляторную последовательиость, в к-рой закодироваи короткий полипептид (этот район мРНК иосит назв. аттенюатора). Синтез этого полипептида происходит во время образования мРНК и может приводить к преждевременному окоичанию синтеза последней.

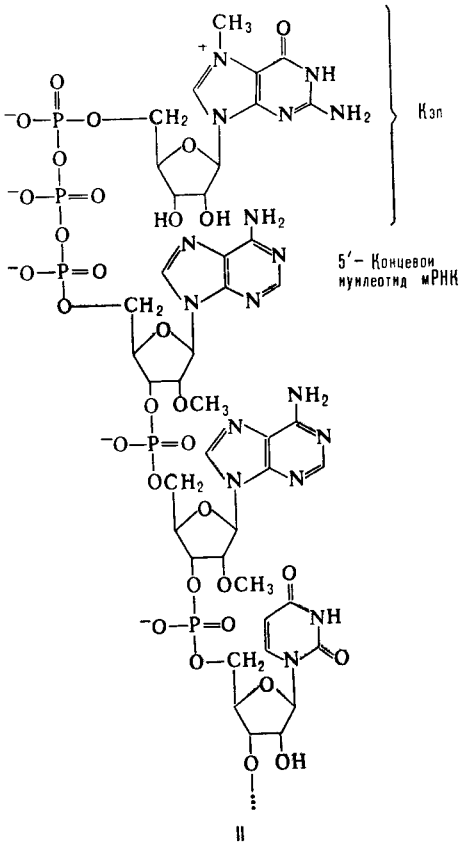
У нек-рых РНК-содержащих вирусов эукариот в РНК закодировано большое число белков, которые в процессе трансляции синтезируются в виде гигантской единой полипептидной цепи (полипротеина), расчлеияемой затем специфич. протеазами иа отдельные белковые молекулы.

У эукариот мРНК, как правило, моноцистроины. 5′-Конец таких мРНК часто несет модифицир. группировку (т. наз. кэп от англ. cap – головка, ф-ла II), присоединяемую к мРНК после завершения транскрипции с помощью спец. фермеитной системы. 5′-Концевые остатки самой полииуклеотидной цепи мРНК, связаиные с кэпом, также модифицированы – обычно они содержат остатки рибозы, метилированные по положению 2′. Наличие кэпа в мРНК повышает эффективность ее трансляции. Предполагают, что у эукариот рибосома первоначально связывается с 5′-концом молекулы, а затем «скользит» по цепи мРНК вплоть до инициирующего кодона транслируемой последовательности.

Б. ч. молекул мРНК в эукариотич. клетке содержит на своем 3′-конце гомополимерную цепь (полиаденилат), в к-рой находится от 20 до 200 остатков адениловой к-ты. Полиаденилирование осуществляется ферментом полиаденилатполимеразой после окончания транскрипции как последний этап процессиига 3′-концевой области мРНК. Функцион. роль полиаденилатной последовательности в мРНК достоверно не установлена; возможно, она служит для связывания спец. белков в ииформосоме. Нек-рые мРНК (напр., гистоновые мРНК) полиаденилированы лишь частично.

Благодаря наличию полиаденилатной последовательности мРНК м. б. легко отделены от остальных клеточных РНК путем избират. комплементарного связывания с иммо-

билизованными олигомерами уридиловой или тимидиловой к-ты. Полиаденилатные последовательности на 3′-концах



II

мРНК часто используют также для получения их ДНК-копий с помощью олигомера тимидиловой к-ты в качестве затравки и фермента обратной транскриптазы. Эти копии в свою очередь используют для получения индивидуальных генов методами генетич. инженерии.

Существование мРНК предсказано в 1956–58 А. С. Спириным и А. Н. Белозерским, а также независимо от них Э. Волкиным и Ф. Астрачаном. Экспериментально мРНК открыты в 1961 в лабораториях М. С. Мезелсона, Дж. Д. Уотсона и С. Спигелмена.

Лит. Информационные макромолекулы, пер. с англ., М., 1965; Спирин А. С., Молекулярная биология. Структура рибосомы и биосинтез белка, М., 1986; Льюин Б., Гены, пер. с англ., М., 1987. *А. А. Богданов*

МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ. 1. Полимеризация и поликонденсация, при к-рых строение образующегося полимера и (или) кинетика процесса определяются др. макромолекулами (матрицами), находящимися в непосредств. контакте с молекулами одного или неск. мономеров и растущими цепями. Пример М. с. в живой природе: синтез нуклеиновых к-т и белков, в к-ром роль матрицы играют ДНК и РНК, а состав и порядок чередования звеньев в растущей (дочерней) цепи однозначно определяются составом и структурой матрицы.

Термин «М. с.» обычно используют при описании синтеза нуклеиновых к-т и белков, а при рассмотрении способов получения др. полимеров пользуются такими терминами, как матричные полиреакции, полимеризация, поликонденсация. Такой М. с. реализуется при условии хим. и стерич. соответствия (комплементарности) мономеров и растущей цепи, с одной стороны, и матрицы – с другой; при этом элементарные акты осуществляются между мономерами и растущими макромолекулами (а также олигомерами – при матричной поликонденсации), связанными с матрицей. Обычно мономеры и олигомеры обратимо связываются с матрицей достаточно слабыми межмол. взаимод. – электростатич., донорно-акцепторным и т. д. Дочерние цепи практически необратимо ассоциируют с матрицей («узнают» матрицу) только после того, как достигнут нек-рой определенной длины, зависящей от энергии взаимод. между звеньями матрицы и дочерней цепи. «Узнавание» матрицы растущей цепью – необходимая стадия М. с.; дочерние цепи практически всегда содержат фрагмент или фрагменты, образовавшиеся по «обычному» механизму, т. е. без влияния матрицы. Скорость М. с. может быть выше, ниже или равна скорости процесса в отсутствие матрицы (кинетич. матричный эффект).

Структурный матричный эффект проявляется в способности матрицы влиять на длину и хим. строение дочерних цепей (в т. ч. их стерич. структуру), а если в М. с. участвуют два или более мономера – то также на состав сополимера и способ чередования звеньев.

Методом М. с. получают *полимер-полимерные комплексы*, обладающие более упорядоченной структурой, чем поликомплексы, синтезируемые простым смешением р-ров полимеров, а также поликомплексы, к-рые нельзя получить из готовых полимеров вследствие нерастворимости одного из них. М. с. – перспективный метод получения новых полимерных материалов.

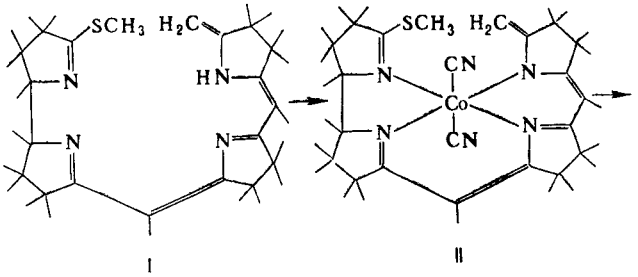
Термин «М. с.» обычно используют при описании синтеза нуклеиновых к-т и белков, а при рассмотрении способов получения др. полимеров пользуются такими терминами, как матричные полиреакции, полимеризация, поликонденсация.

Лит. Кабанов В. А., Паписов И. М., «Высокомолекулярные соединения», сер. А, 1979, т. 21, № 2, с. 243–81; Каргина О. В. [и др.], «ДАН СССР», 1984, т. 275, № 3, с. 657–60; Литманович А. А., Марков С. В., Паписов И. М., «Высокомолекулярные соединения», сер. А, 1986, т. 28, № 6, с. 1271–78; Ferguson J., Al-Alawi S., Graumayer R., «European Polymer Journal», 1983, v. 19, № 6, p. 475–80; Połowiński S., «J. Polymer Sci.», Polimer Chemistry Edition, 1984, v. 22, № 11, p. 2887–94. *И. М. Паписов*

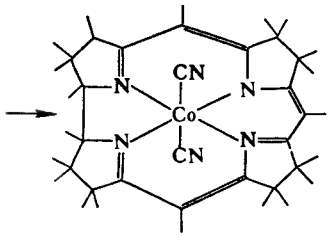
2. Хим. р-ции, в к-рых строение образующегося мономолекулярного орг. соед. и (или) кинетика процесса определяется атомом металла (т. наз. **темплатный синтез**).

Атом металла может входить в состав соли или комплексного соед. и выполнять в М. с. разл. ф-ции. Он координирует молекулы и тем самым ориентирует их реагирующие фрагменты (т. наз. кинетич. эффект в М. с.); в этом случае образование целевого продукта без участия в р-ции атома металла вообще не происходит. Атом металла может связывать в комплекс только один из конечных продуктов, к-рые образуются в равновесной р-ции (т. наз. термодинамич. эффект в М. с.); образование целевого продукта может происходить и в отсутствие металла, однако под влиянием последнего выход р-ции существенно возрастает. Часто оба эти механизма проявляются одновременно. Известны случаи, когда равновесная р-ция осуществляется на стадии образования промежут. продукта. Последний фиксируется в виде металлокомплекса, и дальнейшее превращ. идет специфич. образом (т. наз. равновесный эффект в М. с.). Возможны и др. механизмы М. с.

М. с. обычно используют для синтеза циклич. соединений. Типичный пример М. с. – получение коррина (промежут. в-ва в синтезе витамина B_{12}) из соед. I:



I II

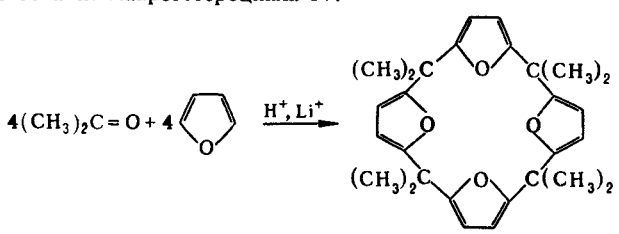


III

В отсутствие Co соед. I переходит преим. в *эндо*-изомер, к-рый бесполезен для дальнейшего синтеза. Нужную *экзо*-структуру (I) закрепляют, получая комплексное соединение (II). Наличие атома Co в комплексе (он необходим и в витамине B_{12}) обусловливает пространств. сближение тиометильной и метиленовой групп, что имеет ключевое значение для образования цикла коррина (III).

Важное значение приобрел М. с. краун-эфиров в присут. ионов щелочных или щел.-зем. металлов (М). Матричный эффект ионов M^{n+} обусловлен их способностью к реорганизации пространств. строения молекулы открытоцепного реагента в конфигурацию, удобную для замыкания цикла. При этом обеспечивается бóльшая прочность координац. связей в переходном состоянии, чем в комплексе M^{n+} с открытоцепной молекулой. Возникает прямой предшественник макроциклич. комплекса, в к-ром соблюдается соответствие между диаметром M^{n+} и размером полости макроцикла.

Ионы атомов металла, размеры к-рых меньше или больше определенного размера (разного для разл. соед.), после осуществления М. с. могут и не входить в координац. полость конечного макроцикла. Так, при кондеисации фурана с ацетоном в кислой среде без ионов металла образуется полимер линейного строения; выход циклич. тетрамера IV незначителен. В присут. $LiClO_4$ выход линейного продукта резко падает, а основным направлением становится образование макрогетероцикла IV:

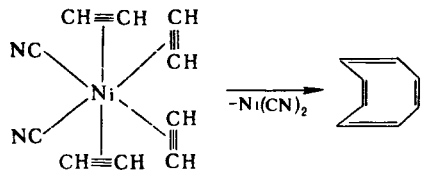


IV

В подобных р-циях связывание катиона металла посторонними и более сильными комплексообразователями, напр. краун-эфирами, блокирует М. с.

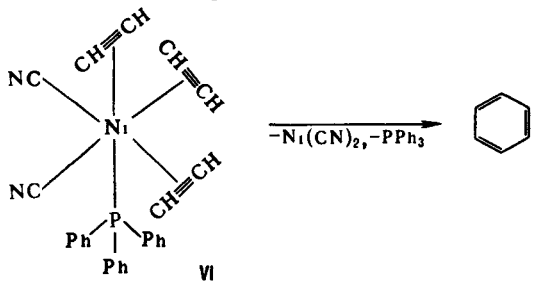
Если по завершении М. с. иои металла не уходит самопроизвольно, а образовавшийся лиганд принципиально может существовать в своб. виде, встает задача деметаллизации продукта. Этого достигают действием к-т, реагентов, специфично связывающих металлы (цианиды связывают Ni, *о*-фенантролин – Fe). Иногда деметаллизацию осуществляют, снижая координиац. способность металла изменением его валентиости с помощью окислит.-восстановит. р-ций.

Принципиально важны случаи, когда образуется продукт, координац. связь к-рого с ионом металла слабее, чем связь этого иона с исходными реагентами. Тогда продукт легко «соскальзывает» с иона металла; исходные реагенты образуют с металлом новый комплекс, идентичный первоначальному. К числу таких р-ций принадлежит циклоолигомеризация ацетилена под действием $Ni(CN)_2$. Кол-во атомов С в образующемся цикле зависит от числа молекул ацетилена, координированных у атома Ni, и от их взаимного расположения. Если возникает октаэдрич. шестикоординационный комплекс V, в к-ром 4 координац. места заняты π-связанными молекулами ацетилеиа, то образуется циклооктатетраеи:



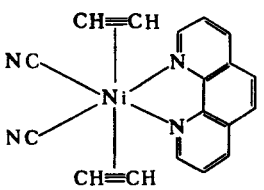
V

Если в реакц. среде присутствует PPh_3, формируется комплекс VI, в к-ром на долю ацетилена остается лишь 3 своб. места; конечный продукт циклизации – бензол:



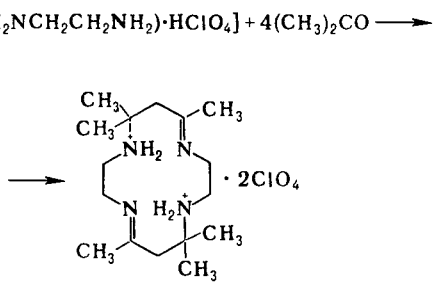
VI

В присут. 1,10-фенантролина образуется комплекс VII, в к-ром ацетилен занимает 2 разобщенных положения. Катализатор при этом отравляется и циклизация не происходит.



VII

В нек-рых случаях М. с. могут вызывать и ионы водорода; макроцикл как бы иарацивается на протоны, действующие в паре на таком расстоянии между ними, к-рое минимально допустимо с точки зрения кулоновского отталкивания, напр.:



М. с. имеет важное значение для изучения механизмов р-ций. Кроме чисто топологич. ф-ции подготовки и сближения реакц. центров, ионы металлов стабилизируют неустойчивые промежут. соед., облегчая их выделение и исследование. С помощью М. с. получены многочисл. циклич. соед., используемые в разл. областях.

Лит. Гэрбэлэу Н. В., Реакции на матрицах, Киш., 1980; Дзиомко В. М., «Химия гетероциклических соединений», 1982, № 1, с. 3–18; Mandolini L., «Pure and Appl. Chem.», 1986, v. 58, № 11, p. 1485–92.

З. В. Тодрес

МАШИ́ННЫЕ МАСЛА́, см. *Индустриальные масла.*

МЕ́ДИ АЦЕТА́ТЫ. Ацетат Cu(I) CH_3COOCu – бесцв. кристаллы; в воде медленно гидролизуется до Cu_2O, на воздухе окисляется до ацетата Cu(II); дает аддукты с орг. в-вами; получают восстановлением $(CH_3COO)_2Cu$ водородом или Cu, сублимацией $(CH_3COO)_2Cu$ в вакууме или взаимод. $(NH_3OH)SO_4$ с $(CH_3COO)_2Cu$ в р-ре в присут. CH_3COONH_4; катализатор окисления фенолов.

Ацетат Cu(II) $(CH_3COO)_2Cu$ – темные сине-зеленые кристаллы моноклинной сингонии, плотн. 1,93 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −881,6 кДж/моль; р-римость в воде 7,1 г в 100 г; в воде частично гидролизуется до основного ацетата; образует моно-, три- и пентагидраты; восстанавливается H_2 до Cu_2O, а затем до Cu; получают обезвоживанием моногидрата в вакууме при 90–95 °С, при более высоких т-рах разлагается до Cu, C, CO_2 и CH_3COOH, одновременно сублимируется CH_3COOCu. Моногидрат (медянка) $(CH_3COO)_2Cu \times \times H_2O$ – темно-зеленые кристаллы с моноклинной решеткой (a = 1,3176 нм, b = 0,8463 нм, c = 1,389 нм, β = 117,1°, z = 8, пространств. группа C_2/c); т. пл. 115 °С (с разл.); плотн. 1,882 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1179,0 кДж/моль; раств. в воде (7,2 г в 100 г при 20 °С), спиртах, эфире.

Осиовной ацетат Cu(II) (ярь-медянка) $Cu(OH)_2 \times \times x(CH_3COO)_2Cu$ – зеленые или голубые кристаллы, раств. в воде, спирте. Получают взаимод. Cu, CuO, $Cu(OH)_2$ или основных карбонатов Cu с CH_3COOH в присут. воздуха. Моногидрат – фунгицид, пигмент для керамики, реагент для обнаружения углеводов и селективно глюкозы, катализатор полимеризации (стирола и др.), стабилизатор искусств. волокон. Основной М. а. – пигмент, компонент гальваних. ванн для окраски олова в коричневый цвет, протрава при крашении тканей, пестицид [в т. ч. в смеси с арсенатом Cu, известный под назв. «парижская зелень» $(CH_3COO)_2Cu \times \times 3Cu(AsO_2)_2$].

М. а. токсичны. *П. М Чукуров*

МЕ́ДИ ГИДРОКСИ́ДЫ. Гидроксид меди(II) $Cu(OH)_2$ – голубое кристаллич. или аморфное в-во; кристаллич. решетка ромбич. (a = 0,2949 нм, b = 1,059 нм, c = 0,5256 нм, z = 4); плотн. 3,368 г/см^3; C^0_p 96,2 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{обр}$ −444,4 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −359,4 кДж/моль; S^0_{298} 83,7 Дж/(моль·К). Практически ие раств. в воде ($5 \cdot 10^{-4}$% по массе при 20 °С). При нагр. выше 70–90 °С $Cu(OH)_2$ или его водных р-ров разлагается до CuO и H_2O. С к-тами образует соответствующие соли Cu(II), в водных р-рах щелочей – ярко-синие иеустойчивые купраты $M_2[Cu(OH)_4]$, в водных р-рах NH_3 – темио-синий аммиакат $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (т. наз. реактив Швейцера), с H_2S – CuS и H_2O. При пускании CO_2 через р-р $Cu(OH)_2$ получают основные карбоиаты Cu. Кристаллич. М. г. получают введением эквивалентного кол-ва NaOH или KOH в аммиачный р-р $CuSO_4([Cu(NH_3)_4]SO_4)$ взаимод. кипящего р-ра $Cu(NO_3)_2$ с твердым NaOH. При смешении водных р-ров $CuSO_4$ и NaOH образуется некристаллизующийся гель М. г. Применяют в качестве пигмента для стекла, эмалей и глазурей, протравы при крашении, как фунгицид, стабилизатор нейлона, для предотвращения обрастания судов, для приготовления реактива Швейцера (используемого в произ-ве медноаммиачных волокон), для получения солей Cu(II).

Гидроксид меди(I) CuOH как индивидуальное соед. не получен. При взаимод. солей Cu(I) с щелочами в р-ре образуется гидратированный оксид $Cu_2O \cdot xH_2O$, а из р-ра выделяется только Cu_2O. Однако при растворении Cu_2O в р-рах щелочей образуются комплексные гидроксиды Cu(I) состава $M[Cu(OH)_2]$, где M – щелочной металл.

М. г. токсичны. *П. М Чукуров.*

МЕ́ДИ КАРБОНА́ТЫ. Известны для Cu(II) и Cu(I). Карбонаты Cu(II) образуются при обменных р-циях в водных р-рах между солями Cu(II) и р-римыми карбонатами др. металлов, при этом вследствие сильного гидролиза выделяются гидроксокарбонаты (основные карбонаты) составов $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ и $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. Состав осаждающихся карбонатов зависит от т-ры и концентраций реагентов. М. к. $CuCO_3$ получают обработкой основных карбоиатов CO_2 под давлением 4,6 МПа при 180 °С. Гидроксокарбоиаты легко реагируют с мииер. к-тами с образованием соответствующих солей Cu(II) и выделением CO_2. Под действием водного NH_3 и цианидов металлов в р-ре дают аммиакаты или цианокомплексы Cu(II). При обработке гидроксокарбонатов избытком CO_2 в щелочном р-ре образуются комплексные карбонаты, напр. $K_2[Cu(CO_3)_2] \times \times 3H_2O$. Медь и ее сплавы (бронза, латунь, мельхиор) во влажном воздухе под действием CO_2 и H_2O постепенно покрываются пленкой М. к., близкого по составу к малахиту. М. к. токсичны.

Дигидрокарбонат $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – темно-зеленые кристаллы с моиоклинной решеткой (a = 0,9502 нм, b = = 1,1974 им, c = 0,3240 нм, β = 98,75°, пространств. группа $P2_1/a$); плотн. 4,03 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1051,0 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −900,9 кДж/моль. В воде почти не раств. (произведение р-римости $1{,}7 \cdot 10^{-34}$). При нагр. до 200 °С разлагается на CuO, H_2O и CO_2. Встречается в природе в виде минерала малахита. Применяют для получения др. соед. Cu; плотный малахит – ценный поделочный камень, землистый малахит и мелкие скопления чистого минерала используют для изготовления краски «малахитовая зелень», а также для получения Cu (в случае окисленных и смешанных руд).

Дигидроксодикарбонат $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – синие кристаллы с моноклинной решеткой (a = 0,5008 нм, b = = 0,5844 им, c = 1,0336 нм, β = 92,45°, пространств. группа $P2_1/a$); плотн. 3,78 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1631,3 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −1431,1 кДж/моль. В воде практически ие раств. (произведение р-римости $1{,}1 \cdot 10^{-46}$). При нагр. выше 220 °С разлагается до CuO, CO_2 и H_2O. В природе минерал азурит. Компонент пиротехи. составов. Азурит применяют для получения Cu, изготовления синей краски.

Имеются сведения о существовании кристаллич. Cu_2CO_3 желтого цвета с плотн. 4,4 г/см^3. *П М Чукуров*

МЕ́ДИ НИТРА́Т $Cu(NO_3)_2$. α-Форма – синие гигроскопичные кристаллы с ромбич. решеткой (a = 1,12 нм, b = = 0,505 нм, c = 0,828 им, z = 4, пространств. группа $Pmn2_1$); при 110–120 °С переходит в β-форму, выше 170 °С разлагается до CuO; сублимируется при 190 °С и давлении ~ 16 кПа; при быстром нагревании плавится при ~ 255 °С (с разл.); $\Delta H^0_{возг}$ 65,3 кДж/моль; $\Delta H^0_{обр}$ −303,1 кДж/моль. Р-римость в воде (г в 100 г): 84 (0 °С), 150 (25 °С) и 182 (60 °С). Раств. также в этилацетате, ацетонитриле, метаноле, ДМСО. Из водного р-ра кристаллизуются в зависимости от концентрации ноиа-, гекса- и тригидраты. Известны также кристаллогидраты с 2,5 и 1,5 молекулами H_2O.

Гидраты М. н. – синие гигроскопичные кристаллы. Гексагидрат: выше −5 °С устойчива модификация с триклинной решеткой (a = 0,591 нм, b = 0,777 нм, c = 0,543 нм, α = = 97,65°, β = 93,88°, γ = 72,53°, z = 1, пространств. группа $P\bar{1}$); т. пл. 24,4 °С; $\Delta H^0_{обр}$ −2108,7 кДж/моль, $\Delta G^0_{обр}$ −1564,8 кДж/моль, $\Delta H^0_{пл}$ 36,36 кДж/моль. Тригидрат: т. пл. 114 °С; плотн. 2,32 г/см^3; $\Delta H^0_{обр}$ −1217,1 кДж/моль; выше 114 °С переходит в гидроксосоли, выше 200 °С разлагается до CuO. Гидраты с 1,5 и 2,5 молекулами H_2O – кристаллы моноклинной сингонии, z = 8, пространств. группа соотв. $C2/c$ и $I2/a$; для $Cu(NO_3)_2 \cdot 1{,}5H_2O$ a = 2,22 нм, b = = 0,490 им, c = 1,54 нм, β = 48°; для $Cu(NO_3)_2 \cdot 2{,}5H_2O$ a = 1,64539 нм, b = 0,49384 нм, c = 1,59632 нм, β = 93,764°.

Безводный М. н. получают при растворении Cu в смеси N_2O_4 с этилацетатом [при этом образуется $Cu(NO_3)_2 \times \times N_2O_4$] с послед. иагреванием до 80 °С, а гидраты – взаимод. Cu или CuO с разб. HNO_3. Применяют М. и. для получения чистого CuO, медьсодержащих катализаторов, как фунгицид, протраву при крашении ткаией. *П М Чукуров*

МЕ́ДИ ОКСИ́ДЫ. Оксид Cu(I) (гемиоксид) Cu_2O – красновато-коричневые кристаллы с кубич. решеткой (a = = 0,4270 нм, z = 2, пространств. группа $Pn3m$); т. пл. 1242 °С; плотн. 6,1 г/см^3; C^0_p 63,7 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 64,3 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −173,3 кДж/моль; S^0_{298} 93,0 Дж/(моль·К). В воде ие раств. и ие реагирует с ией, заметно взаимод. с KOH и NaOH. Восстанавливается до металла H_2, CO и активными металлами (Mg, Al, Zn). При нагр. окисля-

ется O_2 до CuO. С HBr и HI дает соотв. CuBr и CuI. В разб. H_2SO_4 образует Cu и $CuSO_4$, в водных р-рах NH_3 – аммиакат $[Cu(NH_3)_2]OH$. В природе – минерал куприт. Получают Cu_2O электролизом р-ра NaCl с использованием медных электродов при т-ре не выше 70 °С; в лаборатории – при нагр. CuO до 1100 °С, восстановлением (глюкозой, гидразином) $CuSO_4$ в щелочном р-ре. Применяют Cu_2O как пигмент для стекла, керамики, глазурей, компонент красок, защищающих подводную часть судна от обрастания, в качестве фунгицида.

Токсичен; $ЛД_{50}$ 470 мг/кг (крысы), ПДК в воздухе рабочей зоны 0,1 мг/м³, в атмосфере 0,003 мг/м³, в воде 0,1 мг/л.

Оксид CuO – черные кристаллы с моноклинной решеткой (a = 0,46837 нм, b = 0,34226 нм, c = 0,51288 нм, β = 99,54°, z = 4, пространств. группа $C2/c$); т. пл. 1447 °С (под давлением O_2); плотн. 6,51 г/см³; C_p^0 42,3 Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{пл}$ 55,7 кДж/моль, $\Delta H^0_{обр}$ −162,1 кДж/моль; S^0_{298} 42,7 Дж/(моль·К). Не раств. в воде. При нагр. до 1100 °С разлагается на Cu_2O и O_2. Активные металлы, H_2, C, CO, NH_3 и алканы восстанавливают CuO до Cu. С к-тами образует соли Cu(II), в водных р-рах NH_3 – аммиакат $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, при сплавлении со щелочами – купраты $MCuO_2$ (M – щелочной металл). В природе – минерал тенорит. Получают CuO взаимод. $CuSO_4$ с NaOH или KOH при 80–90 °С или с водным NH_3 с послед. разложением образовавшегося $Cu(OH)_2$ при ~200 °С; в лаборатории – при нагр. Cu на воздухе до 400–500 °С. Применяют для получения оксидных катализаторов, как пигмент для стекла, керамики, эмалей, для приготовления электролитов в гальванотехнике. Токсичен; ПДК 0,1 мг/м³.

Имеются сведения о существовании темно-красного сесквиоксида Cu_2O_3, образующегося при действии $K_2S_2O_8$ на $Cu(OH)_2$; является сильным окислителем; разлагается при 400 °С до CuO и O_2. *П. М. Чукуров.*

МЕДИ СПЛАВЫ, сплавы на основе меди, содержащие Zn, Sn, Al, Ni, Fe, Mn, Si, Be, Cr, Pb, P и др. легирующие элементы (в сумме до 50%). М. с., состоящие из Cu и одного легирующего элемента, наз. двойными или простыми, содержащие неск. легирующих элементов – многокомпонентными или сложными.

В двухкомпонентных М. с. легирующий элемент образует с Cu твердые р-ры замещения, или *интерметаллиды*, имеющие определенное соотношение числа валентных электронов к числу атомов (э/а). Обычно э/а составляет $^3/_2$ (напр., для CuZn, Cu_3Al, Cu_5Sn), $^{21}/_{13}$ (Cu_5Zn_8, Cu_9Al_4, $Cu_{31}Sn_8$) и $^7/_4$ ($CuZn_3$, Cu_3Sn). Кроме того, в М. с. часто наблюдается образование более сложных интерметаллич. соединений.

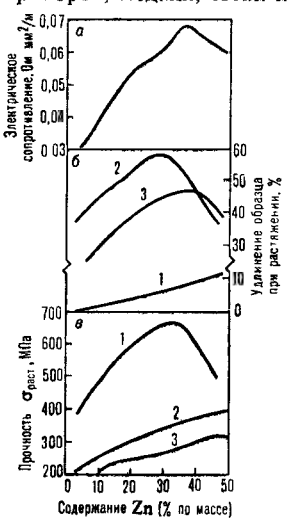
По основным легирующим элементам М. с. разделяют на бронзы, латуни и медно-никелевые сплавы.

Бронзы – сплавы Cu, легированные разл. хим. элементами (Sn, Al, Be, Pb и др.), кроме Zn и Ni. Подробнее см. ст. *Бронзы.*

Латуни – медно-цинковые сплавы, содержащие от 4 до 50% Zn. Двойные латуни с содержанием Zn до 10% наз. томпаками, до 20% – полутомпаками. Маркируют двойные латуни буквой «Л» и цифрой, указывающей на содержание Cu в сплаве. Среди двойных латуней наиб. распространены сплавы, содержащие 30, 32 и 37% Zn. Латуни с содержанием Zn до 32% являются однофазными (α-латуни), содержащие 32–50% – двухфазными системами (содержат α- и β-фазы). α-Латуни представляют собой твердые р-ры замещения Zn в Cu и имеют гранецентрир. кубич. решетку; β-латуни образуют соед. с э/а = $^3/_2$ и имеют объемноцентрир. кубич. решетку.

Сложные латуни получают дополнит. легированием простых латуней разл. элементами, напр. Al, Mn, Sn, Ni, Fe. В марках легированных латуней буквами обозначают качеств. состав сплава, числами – содержание компонентов; первое число означает содержание Cu, следующие – легирующих добавок. Легирующие элементы обозначают буквами: А – Al, Н – Ni, О – Sn, Ц Zn, С – Pb, Ж – Fe, Мц – Mn, К – Si, Ф – P, Т – Ti. Наиб. распространены: оловянная адмиралтейская, или морская (ЛО62-1), алюминиевая, никелевая или алюмоникелевая (марка последней ЛАН59-3-2) и железомарганцевая (ЛЖМц59-1-1). Созданы также многофазные (дисперснотвердеющие) латуни, упрочнение к-рых достигается термич. обработкой со старением, напр. ЛАНКМц75-2-2,5-0,5-0,5.

Получают латуни сплавлением меди с легирующими элементами, обычно в электрич. индукционных печах. Получение латуни прямым сплавлением элементов затруднено из-за большой разницы т-р плавления этих металлов и большой упругости пара Zn, поэтому при сплавлении обычно вводят лигатуру (небольшое кол-во готового сплава Cu – Zn), облегчающую сплавление компонентов. Обрабатывают латуни давлением (деформируемые латуни) или с использованием литья. Латуни отличаются хорошими мех. св-вами, высокой коррозионной стойкостью, пластичностью, прочностью. Зависимость прочности, пластичности и электрич. сопротивления латуней от содержания Zn показана на рисунке. Латуни превосходят Cu по прочности на растяжение: $\sigma_{раст}$ для Cu 450 МПа, для ЛАЖ > 600 МПа, для β-латуни > 740 МПа при удлинении (δ) более 12%. Используют латуни для произ-ва листов, лент, полос, труб, проволоки, к-рые изготовляют при горячей или холодной обработке расплава. Из полученных полуфабрикатов изготовляют электротехн. и машиностроит. детали, части приборов, медали, сетки и пр.



Зависимость электрич. сопротивления (*а*), пластичности (*б*) и прочности (*в*) латуней от содержания Cu в сплаве: 1 – наклепанная латунь, 2 отожженная латунь, 3 – литая латунь

К медно-никелевым сплавам относятся мельхиоры (содержат 20–30% Ni и легирующие элементы Fe, Mn и др.), нейзильбер (5–35% Ni, 12–46% Zn), константан (40% Ni, 1,5% Mn), манганин (30% Ni, 12% Mn) и др. Никель образует с медью непрерывный ряд твердых р-ров, его введение повышает коррозионную стойкость, твердость, прочность, модуль упругости и т-ру плавления сплава, понижает его теплопроводность, электрич. проводимость и температурный коэф. электрич. сопротивления. Медноникелевые сплавы обрабатывают давлением в горячем и холодном состоянии. Применяют в кораблестроении, для изготовления деталей, работающих при повышенной т-ре и давлении.

Все М. с. обладают высокой стойкостью против атмосферной и газовой коррозии. Для латуней, нейзильбера, бериллиевых и др. бронз она составляет $(0,5–30)\cdot10^{-4}$ мм в год. Существенно замедляют их окисление Be, Zn и Al, способствующие образованию на поверхности сплава защитной пленки; заметно уменьшают коррозию также Si, Sn, Zn, Cd; не влияют – Fe, Ni, Co, Mn, Sb, Ag, P; присутствие в сплаве Cr, Se, As ускоряет его окисление. М. с. устойчивы в атмосфере CO_2, сухого NH_3, незагрязненного сухого и влажного водяного пара. При длительной (десятки лет) *атмосферной коррозии* латунь подвергается обесцинкованию. Этот процесс протекает вследствие селективной кор-

розии Zn или перехода в результате коррозии в р-р Cu и Zn с послед осаждением Cu в сплаве. При этом наблюдается сохранение медного остова, изделие не меняет своей формы, но утрачивает прочность. Латуни с повыш. содержанием Zn наиб подвержены такому виду коррозии. Склонность М. с. к обесцинкованию уменьшается в присут. добавок As (не более 0,5% по массе). Подобная селективная коррозия характерна также для алюминиевых и оловянных бронз.

М с слабо поддаются почвенной коррозии. Исключение – латуни. к-рые в этих условиях подвержены обесцинкованию. В естеств водных (речных и морских) средах М. с. подвергаются кавитационному разрушению (напр., разрушение корабельных винтов), являющемуся результатом коррозии и действия на сплав высокотурбулентного потока воды.

Скорость коррозии в кислотных средах возрастает с повышением т-ры, концентрации к-ты, степени аэрации р-ра и скорости потока. Наиб. стойки к к-там оловянные, алюминиевые и кремнистые бронзы, а также медно-никелевые сплавы; применять латуни в контакте с к-тами не рекомендуется. В окислит. средах и горячих щелочных р-рах все М. с. быстро разрушаются. М. с. нельзя также использовать в контакте с H_2O_2, расплавленной серой, H_2S и SO_2. Галогены в сухих условиях мало действуют на М. с., но при наличии влаги вызывают коррозию. На пов-сти М. с. образуются защитные пленки Cu_2O, $Cu(OH)_2$, $CuCO_3$ и др. соед. Cu, слабо р-римых в воде. Это способствует появлению с течением времени на пов-сти т. наз. патины, к-рая придает художеств. изделиям из М. с. особый внеш. вид.

Специфич. особенность нейзильбера, латуней, бериллиевых, марганцевых и алюминиевых бронз – склонность к коррозии под напряжением, т. е. растрескиванию при одновременном воздействии внеш. сил или остаточных внутр. мех. напряжений и коррозионной среды. Такая коррозия возникает в присут. NH_3, паров Hg, р-ров ее солей, в загрязненной влажной атмосфере (сезонная болезнь). Предотвращают коррозионное растрескивание отжигом при т-ре 250–800 °С, снимающим внутр. напряжение сплава, или легированием.

Мех. св-ва М. с. изменяются в широких пределах при холодной обработке давлением и при отжиге. Холодной деформацией (наклепом) можно увеличить твердость и предел прочности М. с. в 1,5–3 раза при одновременном снижении пластичности, к-рую затем восстанавливают отжигом. Смягчающий отжиг латуней и бронз после холодной обработки проводят при 600–700 °С.

По назначению М. с. подразделяют на антифрикционные, жаропрочные, конструкционные, пружинные и электротехнические. К первым относят свинцовистую бронзу, легированные алюминиевые бронзы, свинцовистую латунь. Применяют их для заливки стальных вкладышей тяжелогруженых подшипников, для изготовления узлов трения, втулок, фрикционных дисков и пр. Жаропрочные М. с. содержат от одного до трех легирующих компонентов (напр., Co, Cr, Mg, Zr) и обычно перед использованием подвергаются термич. обработке. Предназначены для изготовления проводников электрич. тока, эксплуатируемых при высокой т-ре, электродов сварочных машин и т. п. К конструкционным М. с. относят гл. обр. двойные латуни и латуни, легированные небольшими добавками Sn, Al, Fe, Si, Ni, Mn. Из них изготовляют трубы для конденсаторов и радиаторов, посуду, гильзы и др. Пружинные сплавы – гл. обр. бериллиевые бронзы, медно-никелевые сплавы. Их применяют для изготовления пружин, эксплуатируемых до т-ры 130 °С. Электротехн. М. с. отличаются малым температурным коэф. электрич. сопротивления, жаропрочностью. Используют такие сплавы для изготовления электрич. приборов, реостатов, резисторов.

Лит Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В., Промышленные цветные металлы и сплавы, Справочник, 3 изд., М., 1974; [Металловедение медных сплавов], в сб. Научные труды института Гипроцветметобработка М., 1975. 85

МЕ́ДИ СУЛЬФА́Т $CuSO_4$, кристаллы (см. табл.); разлагается ок. 650 °С до CuO, SO_2, O_2; парамагнетик, магн. восприимчивость $+1{,}33\cdot10^{-3}$, ниже 54,3 К (точка Нееля) – антиферромагнетик; показатели преломления: бо́льший N_g 1,739, меньший N_p 1,724; р-римость (г в 100 г): в воде – 14,3 (0 °С), 23,05 (25 °С), 39,5 (60 °С), 75,4 (100 °С), в метаноле – 1,04 (18 °С); плотн. водных р-ров (г/см³): 1,040 (4% по массе $CuSO_4$), 1,131 (12%), 1,206 (18%). Гигроскопичен. Образует ряд гидратов, важнейший – медный купорос $CuSO_4\times$ $\times 5H_2O$: претерпевает полиморфный переход при 53,7 °С; при 105 °С отщепляет две молекулы воды, при 150 °С обезвоживается до моногидрата, при 250 °С превращ. в безводную соль; показатели преломления: N_g 1,543, N_m 1,537 (средний), N_p 1,514; р-римость (г в 100 г): в воде – 31,6 (0 °С), 203,3 (100 °С), в метаноле – 15,16 (18 °С). М. с. легко образует основные сульфаты $CuSO_4\cdot3Cu(OH)_2\cdot nH_2O$, где $n = 0$, 2, 5, двойные соли (шёниты) $M_2^I Cu(SO_4)_2\cdot6H_2O$, аммиакаты $[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot xH_2O$.

М. с. встречается в природе в виде минералов халькокианита $CuSO_4$, халькантита $CuSO_4\cdot5H_2O$, бонаттита $CuSO_4\cdot3H_2O$, бутита $CuSO_4\cdot7H_2O$, брошантита $CuSO_4\times$ $\times 3Cu(OH)_2$ и др.

СВОЙСТВА СУЛЬФАТА МЕДИ, ЕГО ГИДРАТОВ И ОСНОВНОГО СУЛЬФАТА

Показатель	$CuSO_4$	$CuSO_4\times5H_2O$	$CuSO_4\times3H_2O$	$CuSO_4\times H_2O$	$CuSO_4\times3Cu(OH)_2$
Цвет	Бесцв	Лазурно-синий	Голубой	Бесцв	Зеленый
Сингония	Ромбич	Триклинная	Моноклинная	–	Моноклинная
Параметры элементарной ячейки					
a, нм	0,839	0,614	0,559	–	1,304
b, нм	0,669	1,074	1,303	–	0,983
c, нм	0,483	0,599	0,734	–	0,601
угол, град	–	82,3 (α) 107,4 (β) 102,7 (γ)	97,3 (β)	–	103,27 (β)
Число формульных единиц в ячейке	4	2	4		4
Пространств. группа	*Pnma*	$P\bar{1}$	$P2_1/a$	–	$P2_1/c$
Т. пл., °С	200	95,88*	116,6*	313*	300*
Плотн., г/см³	3,603	2,284	2,7	3,15	3,78
C_p^0, Дж/(моль К)	98,94	281,4	205,2	130,34	–
$\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль	– 771,45	– 2280,99	– 1686,69	– 1085,90	– 2181,1
S_{298}^0, Дж/(моль·К)	109,3	300,6	217,64	149,89	370,49

* Инконгруэнтно ** Инконгруэнтно под давлением пара H_2O

Медный купорос получают в пром-сти: растворением Cu и медных отходов в разб. H_2SO_4 при продувании воздуха; растворением CuO в H_2SO_4; сульфатизирующим обжигом сульфидов Cu; как побочный продукт электролитич. рафинирования Cu.

Медный купорос применяют как протраву при крашении текстильных материалов, для консервирования дерева, протравливания семян, как пестицид, антисептич. и вяжущее лек. ср-во, пигмент в красках, для выделки кож, как депрессор при флотации, компонент электролита при рафинировании Cu, в гальванотехнике, для усиления и тонирования отпечатков в фотографии, получения др. соед. Cu. Безводный $CuSO_4$ – осушитель. Р-р основного М. с. (бордоская жидкость; готовят на месте смешением р-ра медного купороса с известковым молоком) – инсектицид; ПДК 0,3 мг/м³, в воде – 0,1 мг/л; мало токсичен для пчел.

Известен сульфат меди(I) Cu_2SO_4 – светло-серые кристаллы; плотн. 3,605 г/см³; $\Delta H_{обр}^0$ – 749,7 кДж/моль; устойчив в сухом воздухе при ~20 °С, при нагр. до ~200 °С окисляется до CuO, $CuSO_4$; в воде разлагается до Cu и $CuSO_4$; сильный восстановитель; получают взаимод. Cu_2O с $(CH_3)_2SO_4$.

М. с. токсичны; для аэрозолей ПДК 0,5 мг/м³. *И. Н. Один*

Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа–Меди
Х46 /Редкол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др.–М.: Сов. энцикл., 1990.–671 с.: ил.
ISBN 5–85270–008–8
5–85270–035–5(т.2)

Энциклопедия знакомит читателя с основными законами и понятиями теоретической химии, классами и группами химических соединений, важнейшими их представителями, химическими реакциями, методами исследования и анализа, технологическими процессами и аппаратами, промышленными материалами.

Энциклопедия рассчитана на широкий круг химиков–научных работников, инженеров, преподавателей вузов, техникумов и средней школы, аспирантов и студентов. Она окажется полезной для читателей и других специальностей–физиков, геологов, биологов и др.

Х $\frac{1801000000-009}{007(01)-90}$ подписное **54(03)**

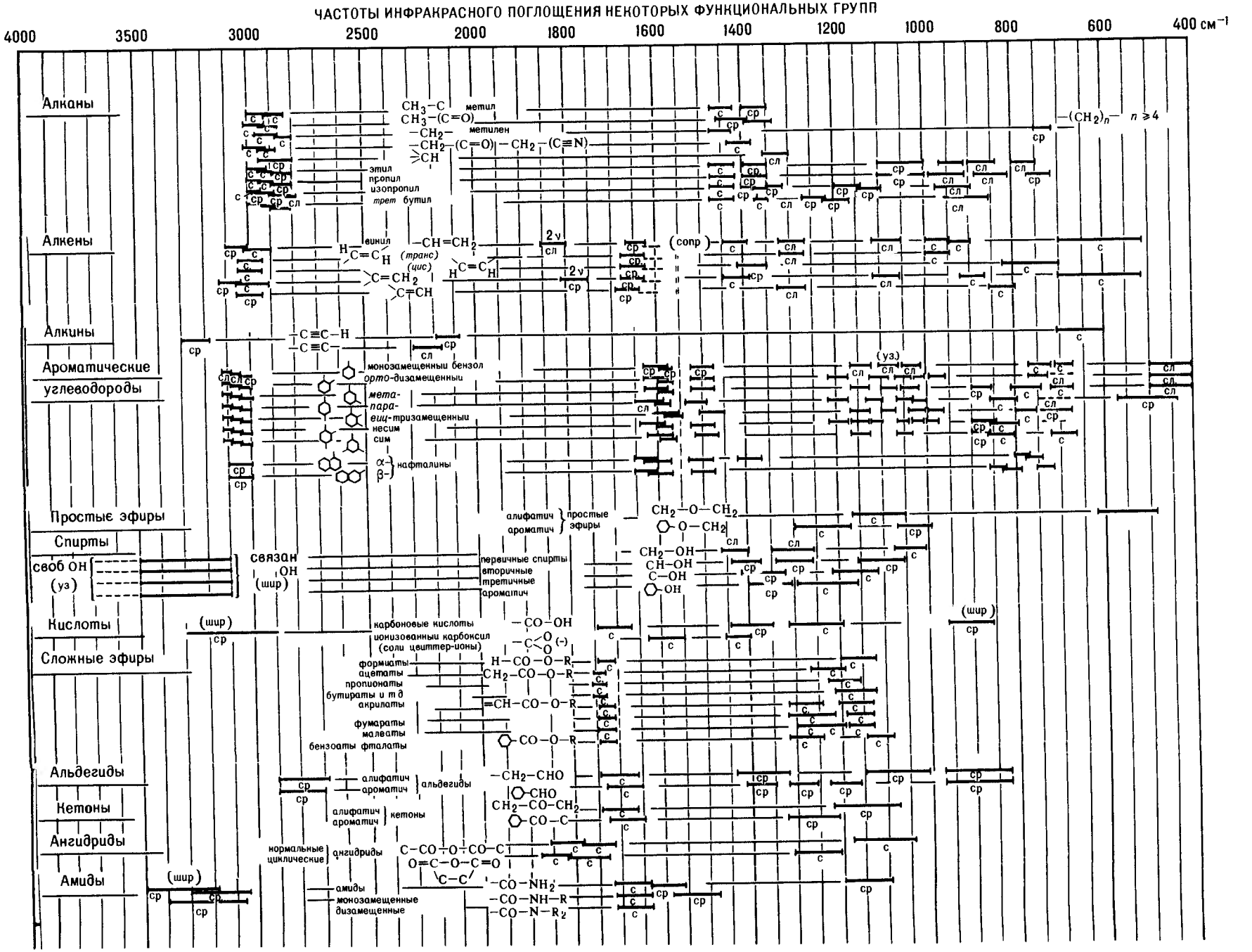
ИБ № 158

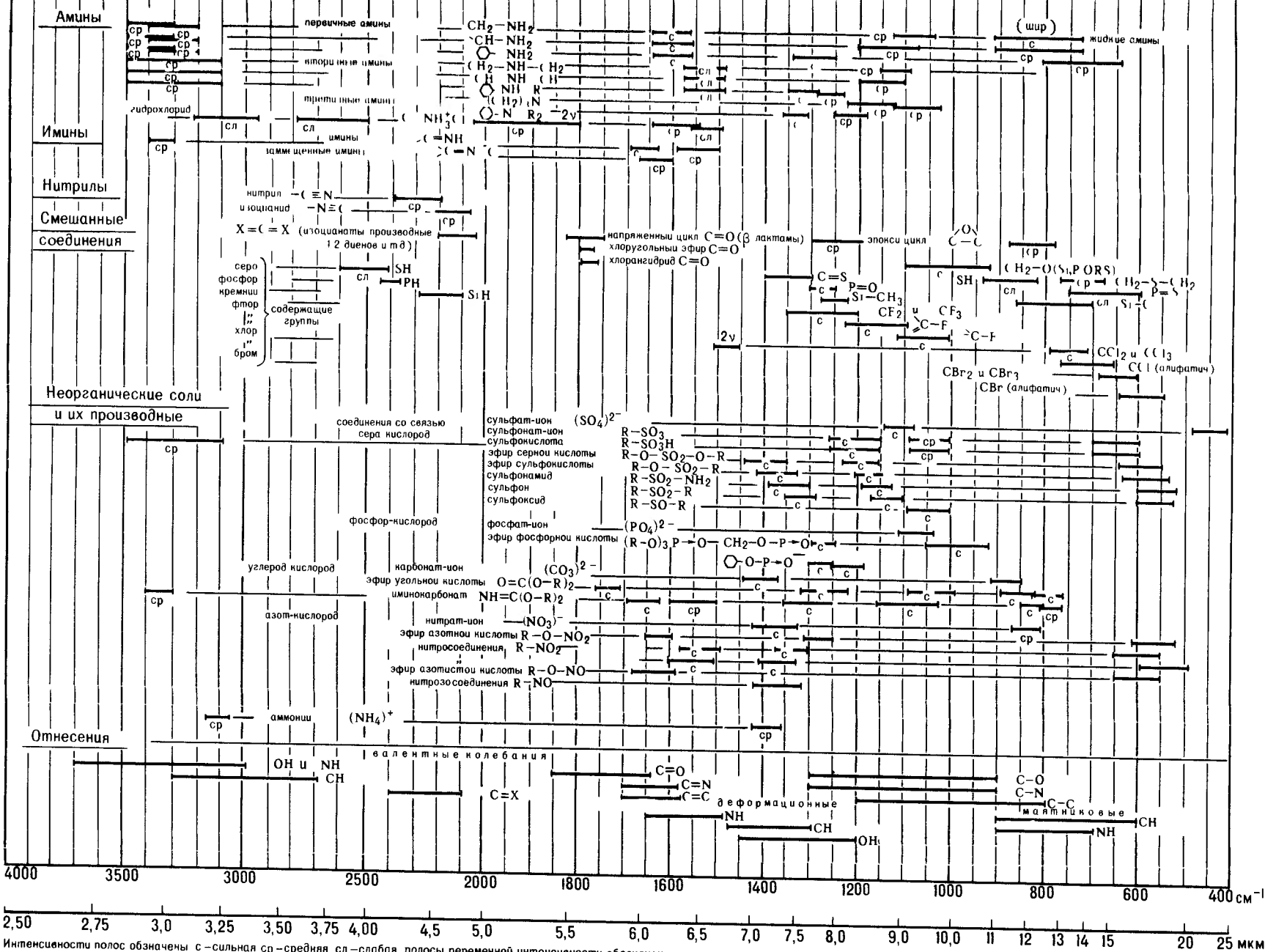
Сдано в набор 21.09.88 Подписано в печать Т 00680 06 06.89. Формат 84 × 108 $^1/_{16}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура таймс. Печать высокая. Объем издания 70,56 усл. п. л. Уч.-изд. л. 125,3. Усл. кр.-отт. 71,61. Тираж 100 тыс экз. Зак.2355 Цена 1 экз. книги 8 руб. 60 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Советская Энциклопедия». 109817, Москва, Покровский бульвар, 8.

Набор и фотоформы изготовлены на Можайском полиграфкомбинате. 143200, г. Можайск, ул. Мира, 93.

Московская ордена Трудового Красного Знамени типография № 2 при Государственном комитете СССР по печати. 129301, Москва, Пр. Мира, 105.


ЧАСТОТЫ ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП
4000
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400 см⁻¹
Алканы
Алкены
Алкины
Ароматические углеводороды
Простые эфиры
Спирты
Кислоты
Сложные эфиры
Альдегиды
Кетоны
Ангидриды
Амиды
метил
метилен
этил
пропил
изопропил
трет бутил
винил
(транс)
(цис)
монозамещенный бензол
орто-дизамещенный
мета-
пара-
вицинальный тризамещенный
несим
сим
α-
β-
нафталины
алифатич
ароматич
простые эфиры
связан
своб ОН
(уз)
(шир)
первичные спирты
вторичные
третичные
ароматич
карбоновые кислоты
ионизованный карбоксил
(соли цвиттер-ионы)
формиаты
ацетаты
пропионаты
бутираты и т.д.
акрилаты
фумараты
малеаты
бензоаты
фталаты
альдегиды
кетоны
нормальные
циклические
ангидриды
амиды
монозамещенные
дизамещенные
(conp)
(уз)



Интенсивности полос обозначены с – сильная ср – средняя сл – слабая полосы переменной интенсивности обозначении не имеют